

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-338375

(43)Date of publication of application : 28.11.2003

---

(51)Int.Cl. H05B 33/14  
C07C 1/32  
C07C 15/60  
C08F 12/32  
C09K 11/06

---

(21)Application number : 2003-069137

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 14.03.2003

(72)Inventor : EBISAWA AKIRA  
SHINKAI MASAHIRO

(30)Priority

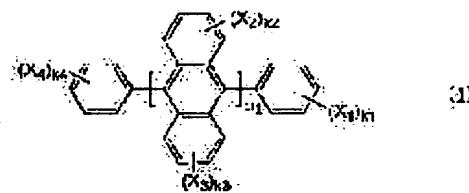
Priority number : 2002070125 Priority date : 14.03.2002 Priority country : JP

## (54) ORGANIC EL ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a molecule dispersion type organic EL element providing high efficiency and having a long service life by obtaining vinyl polymer having a 9,10-substituted anthracene structure having high solid quantum efficiency and being a stable structure.

SOLUTION: This organic EL element has an organic layer containing vinyl polymer obtained from vinyl monomer having a group derived from a structure expressed by formula (1). In formula (1), n1 is an integer of 1 to 3; X1, X2, X3 and X4 have a substituent, respectively; k1 and k4 are integers of 0 to 5; and k2 and k3 are integers of 0 to 4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

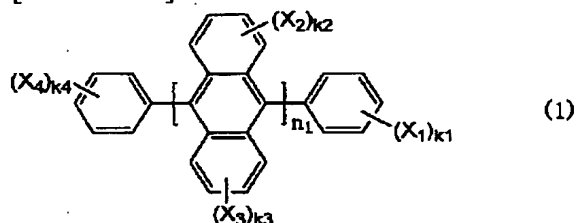
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic EL device which has an organic layer containing the vinyl polymer obtained from the vinyl monomer with the radical guided from the structure expressed with a formula (1).

[Formula 1]

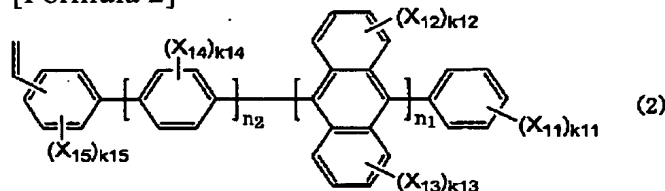


In [type (1), n1 is the integer of 1-3. X1, X2, X3, and X4 express a substituent, respectively, k1 and k4 are the integers of 0-5, and k2 and k3 are the integers of 0-4. ]

[Claim 2] The organic EL device of claim 1 with which at least one substituent which is a substituent in which at least one of X1, X2, X3, and X4 has an alkyl group with 3-20 total carbon in a formula (1), and has an alkyl group with 3-20 total carbon exists.

[Claim 3] The organic EL device of claims 1 or 2 by which said vinyl monomer is expressed with a formula

[Formula 2]



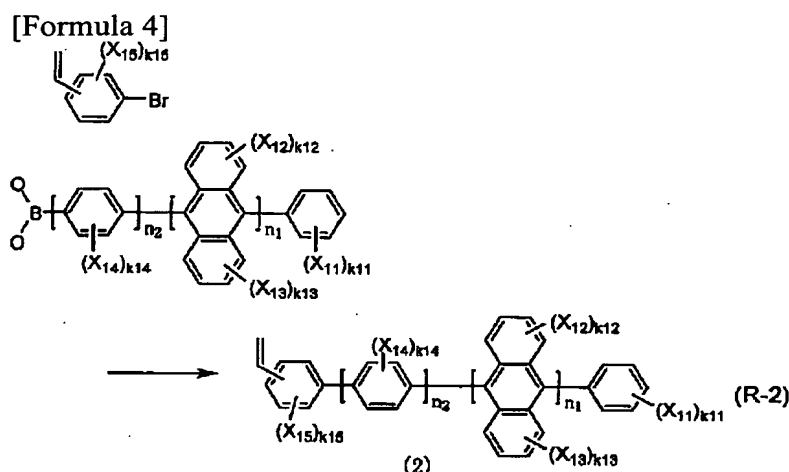
In [type (2), n1 is the integer of 1-3, and n2 is 0 or 1. X11, and X12, X13, X14 and X15 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, a heterocycle radical, a halogen atom, a cyano group, a hydroxyl group, or the amino group, respectively. k11 is the integer of 0-5, and k12, k13, k14, and k15 are the integers of 0-4, respectively.]

[Claim 4] The organic EL device of claim 3 with which at least one substituent which is X11 and a substituent in which at least one of X12, X13, X14, and X15 has an alkyl group with 3-20 total carbon in a formula (2), has the alkyl group of 3-20 of the number of total carbon exists.

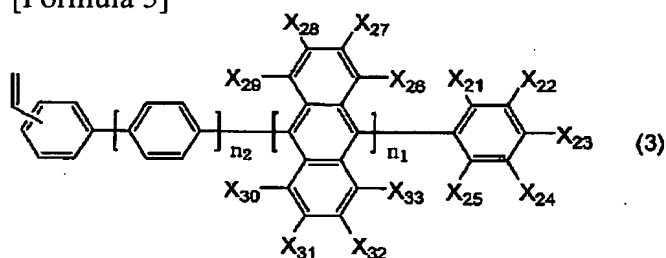
[Claim 5] One organic EL device of claims 1-4 which are the copolymers by which said vinyl polymer was obtained from said vinyl monomer and the vinyl monomer from which this differs.

[Claim 6] One organic EL device of claims 3-5 with which said vinyl monomer is compounded according to reaction scheme shown in a formula (R-1) or a formula (R-2).

[Formula 3]



[Formula 5]



[Claim 10] The organic EL device of claim 9 with which said luminous layer contains and carries out blue luminescence of the dopant further.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the molecular dispersion mold giant-molecule organic EL device especially using vinyl polymer about the organic EL device which used the giant molecule.

[0002]

[Description of the Prior Art] The device of utilization level is created one after another, and current utilization of the laminating mold organic EL device (for example, nonpatent literature 1 reference) using the low molecular weight compound using a vacuum deposition method is being carried out in recent years. It is proposed that a low-molecular ingredient is using 9 with a high solid-state quantum yield and 10-diphenyl anthracene derivative as a host ingredient of a luminous layer, and can realize an efficient blue light emitting device although much structures are proposed, and it is capturing the spotlight (for example, patent reference 1 reference).

[0003] On the other hand, development of the organic EL device using a high molecular compound is also performed briskly. By using polymeric materials, improvement in the thermal stability which poses a problem with the low-molecular ingredient used with vacuum deposition, and simplification of the process by the ability to create by spreading are expectable. A macromolecule organic EL device can be divided roughly into pi conjugation mold which used the conjugation macromolecule, and the molecular dispersion mold which distributed coloring matter in the disconjugation macromolecule.

[0004] Development of the giant-molecule organic EL device created by applying a polymeric-materials compound has also prospered since the indication (for example, patent reference 2 reference), and pi conjugation mold came to have a component by vacuum deposition, and the property which is not inferiority by the laminating with the hole impregnation nature giant molecule which was [ polystyrene sulfonate / polyethylene dioxythiophene / / (PEDOT/PSS) ] excellent.

[0005] However, if pi conjugation high molecular compound is used, the ingredient in which it is difficult for to make a good blue luminescent material of color purity by the breadth of pi conjugated system, and the property of a practical use field is shown by both sides of current, color purity, and a life is not obtained.

[0006] The molecular dispersion mold is announced earlier than the above-mentioned pi conjugation mold (for example, nonpatent literature 2 reference), and the good blue of color purity can also be easily obtained by mixing with a host macromolecule the dopant used with a vacuum evaporation mold. However, there were a property side, especially big delay in respect of a life to a low-molecular vacuum evaporation mold and pi conjugation mold.

[0007] As this cause, macromolecule composition is difficult and it is mentioned that only a few compounds are evaluated. The giant molecule used as a molecular dispersion mold until now is [ that several affairs are only reported in addition to the polyvinyl carbazole (PVK) and ] (for example, nonpatent literature 3, 4 reference). Moreover, although vinyl polymer with anthracene structure is also reported, only the remarkable low property is reported (for example, nonpatent literature 5 reference). The vinyl polymer shown here is the homopolymer obtained from 9-(4-vinyl phenyl) anthracene of the structure where the 9th place of an anthracene or the 10th place was permuted, or a copolymer obtained from 9-(4-vinyl phenyl) anthracene and N-vinylcarbazole.

[0008]

[Patent reference 1] JP,8-12600,A [the patent reference 2] JP,10-92576,A [nonpatent literature 1] Applied Physics Letters (Appl.Phys.Lett.), 51, P913(1987) [nonpatent literature 2] A polymer (Polymer), 24 volumes

(Vol.24), 748-754, 1983[nonpatent literature 3] Polymers, such as KIDO (Kido et al.) Pre PURINTSU, Japan (Polymer Preprints, Japan), 45, No.3,446(1996) [nonpatent literature 4] Chemistry, such as KIDO (Kido et al.) Letters (Chem.Lett.), 161 (1996) [nonpatent literature 5] Polymers, such as KIDO (Kido et al.) Pre PURINTSU, Japan (Polymer Preprints, Japan), 50, No.4,661(2001) [0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is obtaining the vinyl polymer whose solid-state quantum efficiency's is high and stable structure and which has the 9 or 10th place of - permutation anthracene structure, and offering an efficient and long lasting molecular dispersion mold organic EL device. Furthermore, it is offering the organic EL device with which vinyl polymer excellent in solubility is obtained, and the handling at the time of spreading becomes easy.

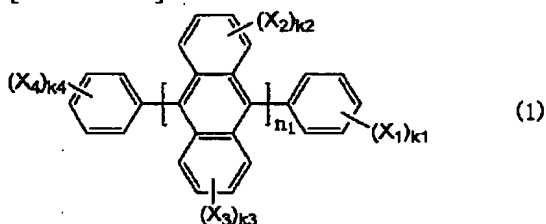
[0010]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by following this invention.

(1) The organic EL device which has an organic layer containing the vinyl polymer obtained from the vinyl monomer with the radical guided from the structure expressed with a formula (1).

[0011]

[Formula 6]



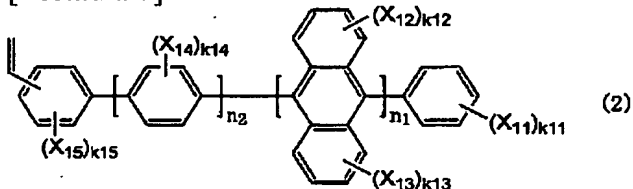
[0012] In [type (1), n1 is the integer of 1-3. X1, X2, X3, and X4 express a substituent, respectively, k1 and k4 are the integers of 0-5, and k2 and k3 are the integers of 0-4.]

(2) The organic EL device of the above (1) with which at least one substituent which is a substituent in which at least one of X1, X2, X3, and X4 has an alkyl group with 3-20 total carbon in a formula (1), and has an alkyl group with 3-20 total carbon exists.

(3) The above (1) to which said vinyl monomer is expressed with a formula (2), or (2) organic EL devices.

[0013]

[Formula 7]



[0014] In [type (2), n1 is the integer of 1-3, and n2 is 0 or 1. X11, and X12, X13, X14 and X15 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, a heterocycle radical, a halogen atom, a cyano group, a hydroxyl group, or the amino group, respectively. k11 is the integer of 0-5, and k12, k13, k14, and k15 are the integers of 0-4, respectively.]

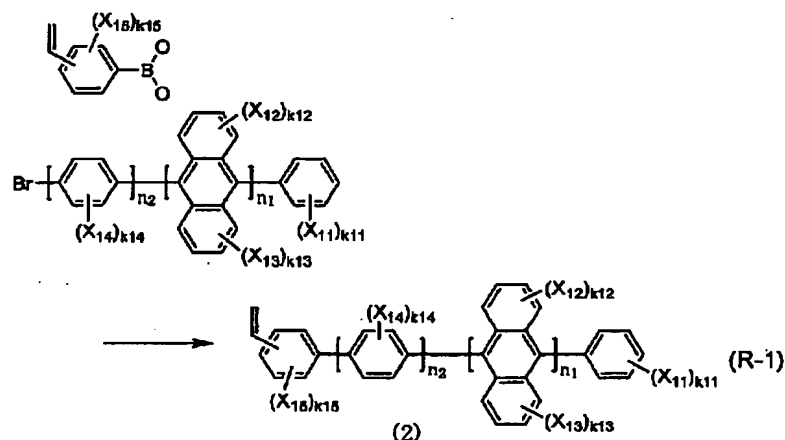
(4) The organic EL device of the above (3) with which at least one substituent which is X11 and a substituent in which at least one of X12, X13, X14, and X15 has an alkyl group with 3-20 total carbon in a formula (2), and has the alkyl group of 3-20 of the number of total carbon exists.

(5) One organic EL device of above-mentioned (1) - (4) which is the copolymer by which said vinyl polymer was obtained from said vinyl monomer and the vinyl monomer from which this differs.

(6) One organic EL device of above-mentioned (3) - (5) with which said vinyl monomer is compounded according to the reaction scheme shown in a formula (R-1) or a formula (R-2).

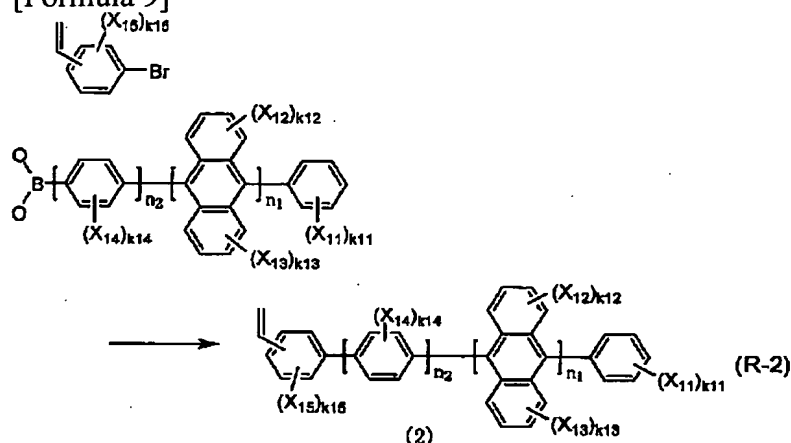
[0015]

[Formula 8]



[0016]

[Formula 9]

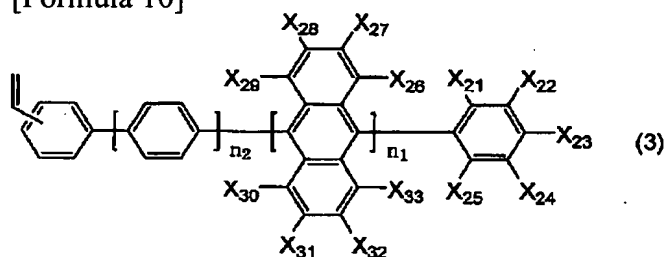


[0017] In [type (R-1) and a formula (R-2), n<sub>1</sub> is the integer of 1-3, and n<sub>2</sub> is 0 or 1. X<sub>11</sub>, and X<sub>12</sub>, X<sub>13</sub>, X<sub>14</sub> and X<sub>15</sub> express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, a heterocycle radical, a halogen atom, a cyano group, a hydroxyl group, or the amino group, respectively. k<sub>11</sub> is the integer of 0-5, and k<sub>12</sub>, k<sub>13</sub>, k<sub>14</sub>, and k<sub>15</sub> are the integers of 0-4, respectively.]

(7) One organic EL device of above-mentioned (3) - (6) by which said vinyl monomer is expressed with a formula (3).

[0018]

[Formula 10]



[0019] In [type (3), n<sub>1</sub> is the integer of 1-3, and n<sub>2</sub> is 0 or 1. X<sub>21</sub>-X<sub>23</sub> express a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, or an aryl group, respectively.]

(8) The organic EL device of the above (7) with which at least one substituent which is a substituent in which at least one of X<sub>21</sub>-X<sub>23</sub> has an alkyl group with 3-20 total carbon in a formula (3), and has the alkyl group of 3-20 of the number of total carbon exists.

(9) One organic EL device of above-mentioned (1) - (8) whose organic layers containing the vinyl polymer

obtained from said vinyl monomer are luminous layers.

(10) The organic EL device of the above (9) with which said luminous layer contains and carries out blue luminescence of the dopant further.

[0020]

[Function] The vinyl monomer used by this invention is a vinyl monomer with the radical guided from the structure expressed with a formula (1), and combines 9 which has the vinyl group which is a functional group for carrying out a polymerization, and high fluorescence quantum efficiency, and has a bipolar property, and 10 place-permutation anthracene structure.

[0021] Therefore, an efficient and long lasting organic EL device is obtained by making into a luminous layer the organic layer which made this distribute coloring matter using the vinyl polymer obtained by carrying out the polymerization of such a vinyl monomer.

[0022] It is possible to obtain good blue luminescence of color purity by combining with the dopant which carries out blue luminescence especially.

[0023] Moreover, such a vinyl monomer can be compounded without affecting a vinyl group by using the Suzuki coupling process, and can compound various monomers easily.

[0024] Moreover, although the vinyl polymer of this invention has a bipolar property fundamentally, you may copolymerize with the monomer which has hole transportability and electronic transportability for fine tuning. Since such fine tuning is attained and it becomes possible to bring the impregnation balance of a hole and an electron close to 1:1 infinite, improvement in a component property and reinforcement become possible.

[0025] Moreover, if an alkyl group with 3-20 total carbon is introduced into the substituent of a vinyl monomer, while the solubility of the vinyl polymer obtained from now on will improve and the handling nature at the time of spreading will become good, there is an advantage to which desiccation becomes easy.

[0026] As mentioned above in addition, to Polymer Preprints, Japan, 50, No.4, and 661 (2001) The vinyl monomer which introduced 4-vinyl phenyl group into the 9th place of an anthracene or the 10th place is indicated. When the homopolymer obtained from this vinyl monomer and the copolymer obtained from this vinyl monomer and N-vinylcarbazole are shown and the monomer presentation ratio of this copolymer is regulated in the predetermined range, it is shown that blue luminescence is obtained. However, anthracene structure given in the above-mentioned reference introduces a substituent into the 9th place or the 10th place, and differs from the structure of this invention. Moreover, although the component property in the above-mentioned reference is low, it is thought that this is because it will become remarkably unstable if this is not permuted since the 9th place of anthracene structure and the 10th place are the active spots.

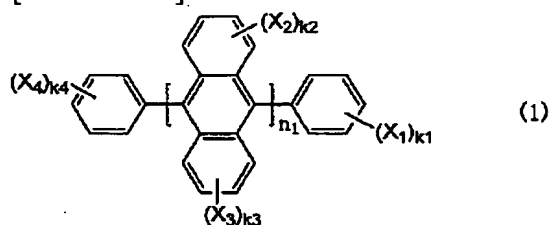
[0027]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The organic EL device of this invention has an organic layer containing the vinyl polymer obtained from the vinyl monomer with the radical guided from the structure expressed in a formula (1) as a hole impregnation electrode (anode plate) and an electron injection electrode (cathode) to inter-electrode [ these ].

[0028] A formula (1) is explained.

[0029]

[Formula 11]



[0030] In a formula (1),  $n_1$  is the integer of 1-3.  $X_1$ - $X_4$  express a substituent, respectively.  $k_1$  and  $k_4$  are the integers of 0-5, respectively, and  $k_2$  and  $k_3$  are the integers of 0-4, respectively.

[0031] Although  $n_1$  is the integer of 1-3, it is 1 or 2 preferably.

[0032] Although the substituent expressed with  $X_1$ - $X_4$  is chosen from an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, a heterocycle radical, a halogen atom, a cyano group, a hydroxyl group, the amino group, etc., an alkyl group, an alkoxy group, and its aryl group are desirable, and an alkyl group and its aryl



group are usually especially desirable.

[0033] Although it may be a straight chain-like, or you may have branching as an alkyl group expressed with X1-X4 and a non-permuted thing is desirable, you may have the substituent and, as for the number of total carbon, 1-20 are desirable. For example, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, s-butyl, t-butyl, pentyl, hexyl, octyl, 2-ethylhexyl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl, etc. are mentioned.

[0034] While the solubility over the spreading solvent of the polymer obtained from this monomer improves and the handling nature at the time of being spreading becomes good, when acquiring the effectiveness that desiccation becomes easy, as for the alkyl group expressed with X1-X4, it is desirable that they are 3-20 total carbon.

[0035] The same thing as the alkyl group expressed with X1-X4 of the above [ an alkyl part ] as an alkoxy group expressed with X1-X4 is desirable, for example, methoxy and ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, s-butoxy, t-butoxy, 2-ethylhexyloxy, octyloxy, dodecyloxy, tetra-decyloxy, hexa decyloxy, etc. are mentioned.

[0036] As for the number of total carbon of the alkyl part of an alkoxy group, from viewpoints, such as soluble improvement which the aforementioned alkyl group described by the way, 3-20 are desirable.

[0037] As an aryl group expressed with X1-X4, even if not permuted, you may have the substituent, and as for the number of total carbon, 6-40 are desirable, for example, phenyl, tolyl (o-, m-, p-), biphenyl, etc. are mentioned. Moreover, it is also desirable to introduce an alkyl group with 3-20 total carbon into a substituent from viewpoints, such as the aforementioned soluble improvement.

[0038] The same thing as the aryl group expressed with X1-X4 of the above [ an aryl part ] as an aryloxy group expressed with X1-X4 is desirable, for example, phenoxy, tolyloxy (o-, m-, p-), etc. are mentioned. Moreover, it is also desirable to introduce an alkyl group with 3-20 total carbon into a substituent from viewpoints, such as the aforementioned soluble improvement.

[0039] As a heterocycle radical expressed with X1-X4, the heterocycle radical of 5 members or 6 members is mentioned, and you may have the condensed ring, and may have the substituent, it may not have aromaticity and you may not have. For example, pyrrolyl, pyridyl, quinolyl, thienyl, a furil, etc. are mentioned. Moreover, it is also desirable to introduce an alkyl group with 3-20 total carbon into a substituent from viewpoints, such as the aforementioned soluble improvement.

[0040] A fluorine, chlorine, a bromine, iodine, etc. are mentioned as a halogen atom expressed with X1-X4.

[0041] As an amino group expressed with X1-X4, even if not permuted, you may have the substituent, and a substituent, you may have an above-mentioned alkyl group and an above-mentioned aryl group, and a thing with 0-20 total carbon is desirable. For example, amino, methylamino, ethylamino, phenylamino, dimethylamino, diphenylamino, etc. are mentioned. Moreover, as for the number of total carbon of the alkyl group introduced into substituents, such as an alkyl group in the amino group, or an aryl group, from viewpoints, such as the aforementioned soluble improvement, it is desirable that it is 3-20.

[0042] It is desirable to introduce an alkyl group with 3-20 total carbon into at least one of the substituents expressed with X1-X4 in viewpoints, such as the aforementioned soluble improvement, and it is common to make into an alkyl group or an alkoxy group with 3-20 total carbon at least one of the substituents expressed further X1-X4.

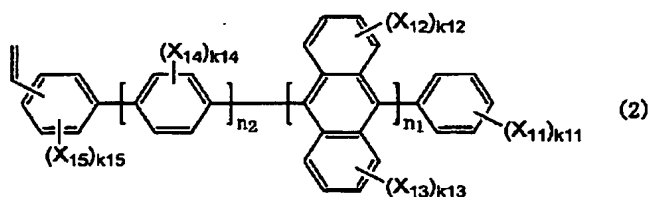
[0043] Respectively, as for k1-k4 in a formula (1), 0, 1, or 2 are desirable, and especially 0 or 1 is desirable.

[0044] In addition, the thing which is not permuted [ which the hydrogen atom has combined with the location in which permutes that each of k1-k4 is 0 in each benzene ring, and it deals altogether ] is said, and the same semantics is expressed also in the following same displays. And when aiming at the aforementioned soluble improvement etc., it is desirable to make the substituent which has an alkyl group with 3-20 total carbon exist at least 1 vinyl monomer.

[0045] Also in a vinyl monomer with the radical guided from the structure expressed with a formula (1), which is expressed with a formula (2) is desirable.

[0046]

[Formula 12]



[0047] In a formula (2), n<sub>1</sub> is the integer of 1-3, and n<sub>2</sub> is 0 or 1. X<sub>11</sub>-X<sub>15</sub> express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, a heterocycle radical, a halogen atom, a cyano group, a hydroxyl group, or the amino group, respectively. k<sub>11</sub> is the integer of 0-5, and k<sub>12</sub>-k<sub>15</sub> are the integers of 0-4, respectively.

[0048] Although n<sub>1</sub> is the integer of 1-3, it is 1 or 2 preferably. n<sub>2</sub> is 0 or 1 and is 0 preferably.

[0049] The alkyl group and alkoxy group which are expressed with X<sub>11</sub>-X<sub>15</sub>, an aryl group, an aryloxy group, a heterocycle radical, a halogen atom, and the amino group are the same as that of what is expressed with X<sub>1</sub>-X<sub>4</sub> in a formula (1), and its same is said of a desirable thing. Moreover, when aiming at the aforementioned soluble improvement etc., it is the same also about considering as an alkyl group with 3-20 total carbon, or introducing such an alkyl group into a substituent. When aiming at the aforementioned soluble improvement etc. especially, it is common to make X<sub>11</sub> into an alkyl group or an alkoxy group with 3-20 total carbon for X<sub>11</sub>-X<sub>13</sub> further.

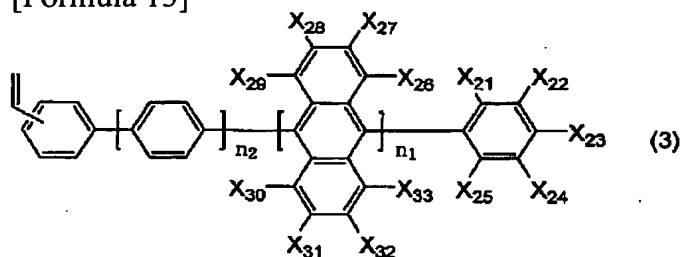
[0050] As X<sub>11</sub>-X<sub>15</sub>, an alkyl group, an alkoxy group, and an aryl group are desirable, and especially an alkyl group and an aryl group are desirable.

[0051] As for k<sub>11</sub>, 0, 1, or 2 are desirable, as for k<sub>12</sub> and k<sub>13</sub>, 0 or 1 are desirable, as for 0 or 1, k<sub>12</sub>+k<sub>13</sub> are still more desirable, and, as for k<sub>14</sub> and k<sub>15</sub>, 0 is desirable.

[0052] What is expressed with a formula (3) also in the vinyl monomer expressed with a formula (2) is desirable.

[0053]

[Formula 13]



[0054] In a formula (3), n<sub>1</sub> is the integer of 1-3, and n<sub>2</sub> is 0 or 1.

[0055] X<sub>21</sub>-X<sub>23</sub> express an alkyl group, an alkoxy group, or an aryl group, respectively.

[0056] Although n<sub>1</sub> is the integer of 1-3, it is 1 or 2 preferably. Although n<sub>2</sub> is 0 or 1, it is 0 preferably.

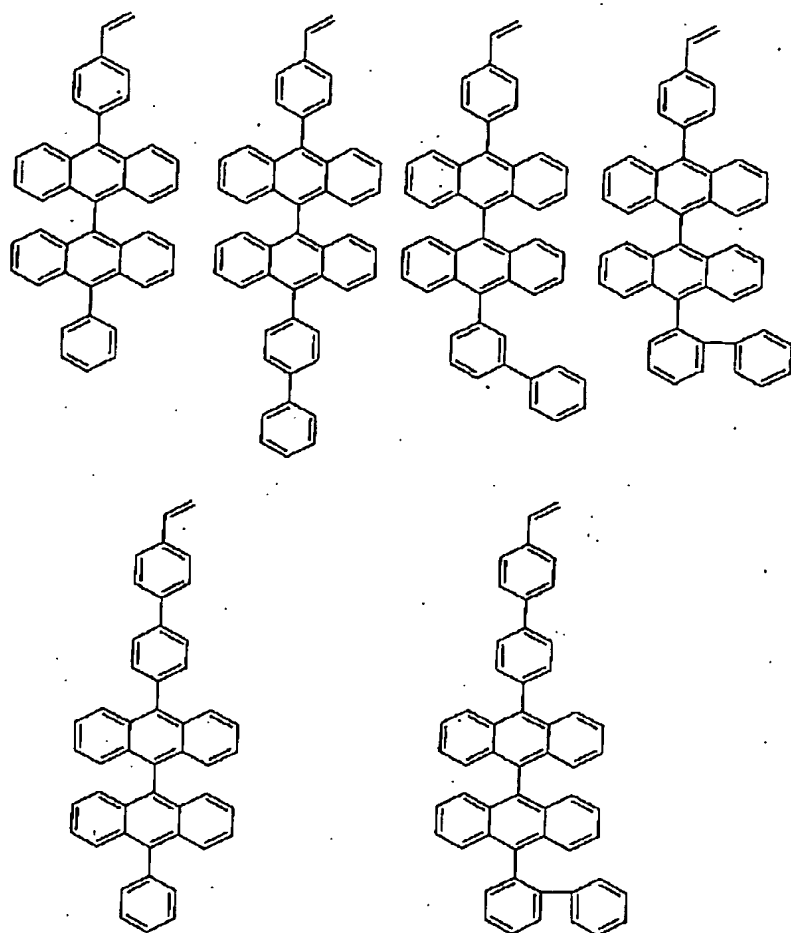
[0057] The alkyl group and alkoxy group which are expressed with X<sub>21</sub>-X<sub>33</sub>, and the aryl group are the same as that of what is expressed with X<sub>1</sub>-X<sub>4</sub> in a formula (1), and its same is said of a desirable thing. Moreover, when aiming at the aforementioned soluble improvement etc., it is the same also about considering as an alkyl group with 3-20 total carbon, or introducing such an alkyl group into a substituent. When aiming at the aforementioned soluble improvement etc. especially, it is common to make X<sub>23</sub> into an alkyl group or an alkoxy group with 3-20 total carbon for X<sub>23</sub>, X<sub>27</sub>, or X<sub>32</sub> further.

[0058] As X<sub>21</sub>-X<sub>33</sub>, a hydrogen atom, an alkyl group, and an aryl group are desirable.

[0059] Although the example of such a vinyl monomer is shown below, this invention is not limited to this.

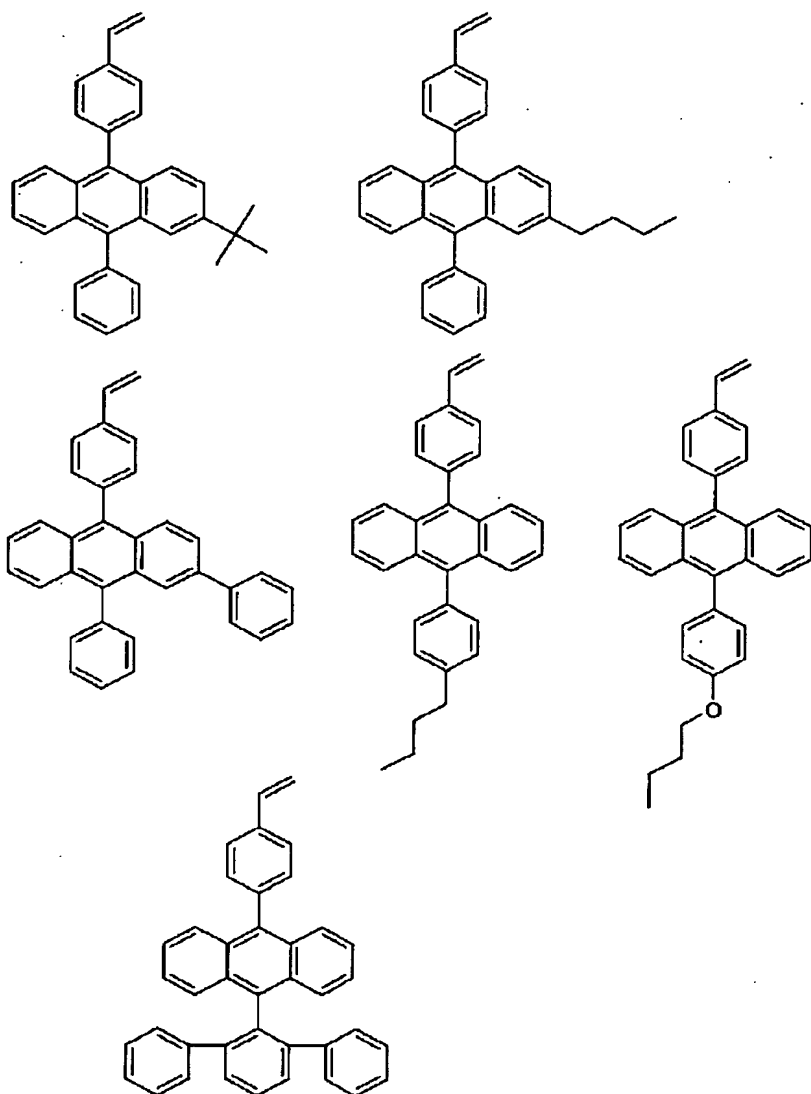
[0060]

[Formula 14]



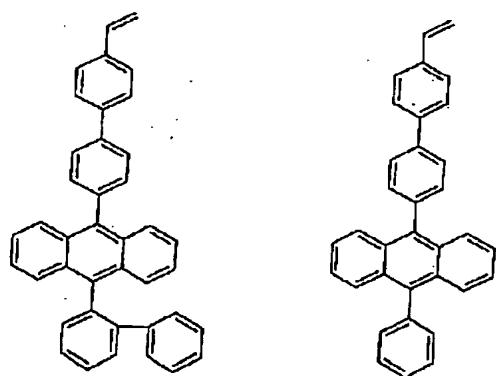
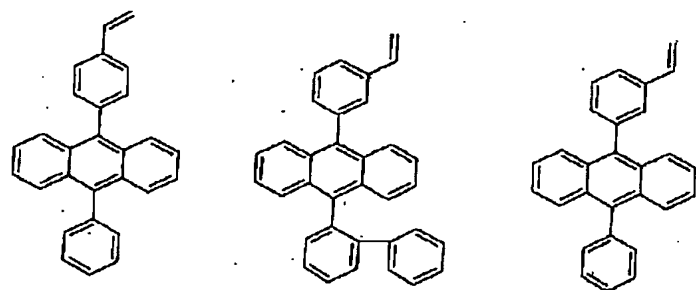
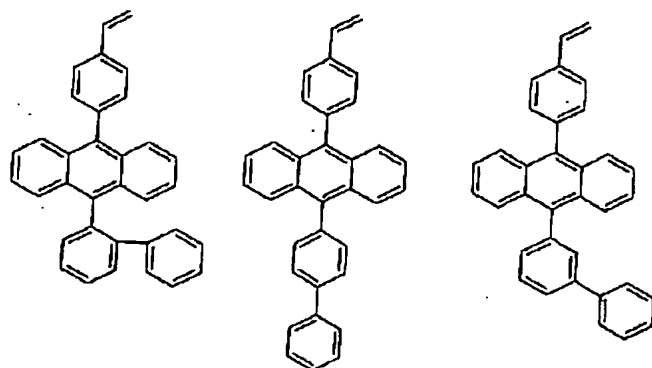
[0061]

[Formula 15]

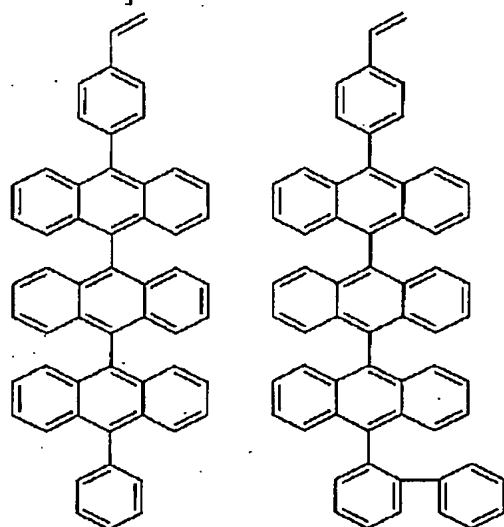


[0062]

[Formula 16]

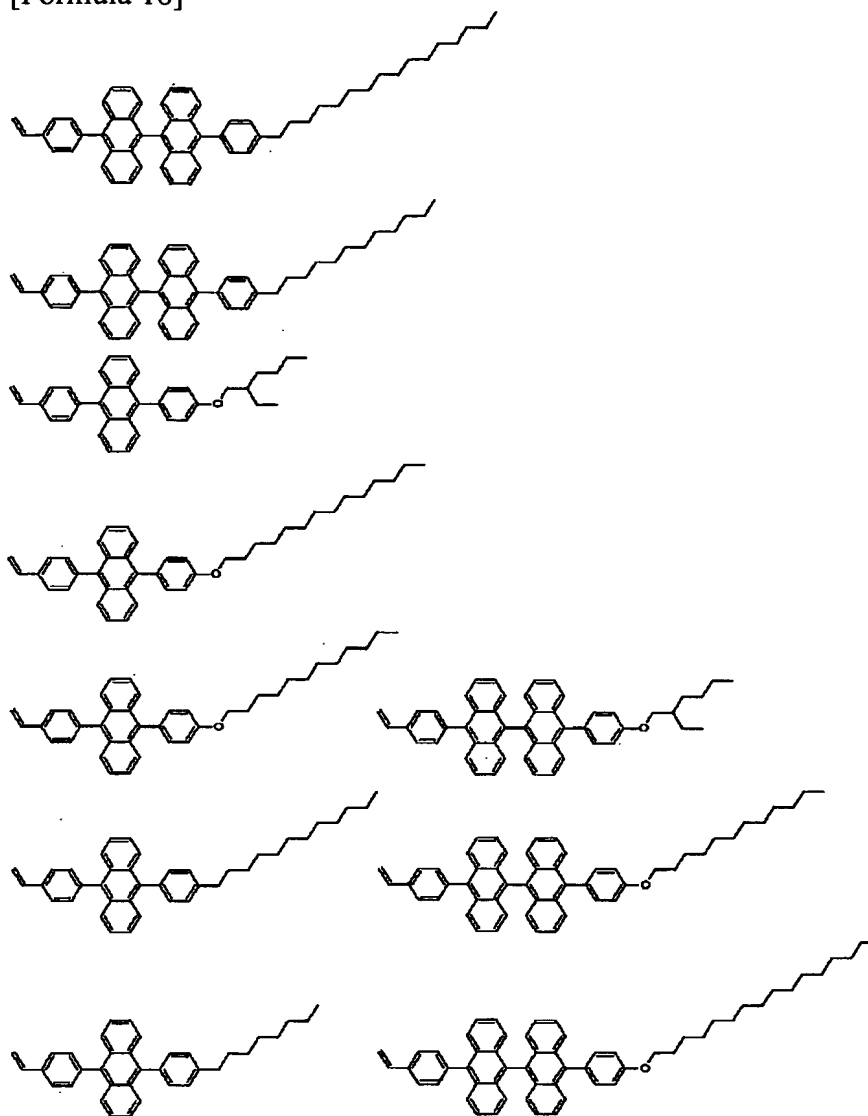


[0063]  
[Formula 17]



[0064]

[Formula 18]

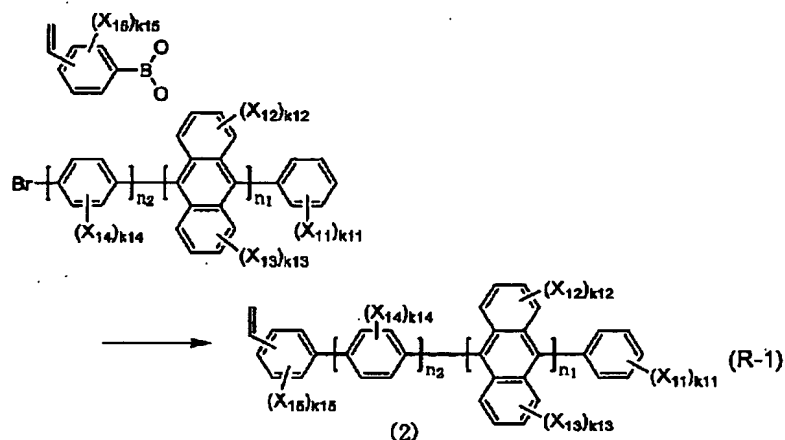


[0065] Such a vinyl monomer is compoundable with the Suzuki coupling reaction using a predetermined vinyl phenyl system boron acid, predetermined 9-phenyl anthracene system bromide or a predetermined vinyl phenyl system bromide, and a predetermined 9-phenyl-anthracene system boron acid.

[0066] If the case where the vinyl monomer expressed with a formula (2) in this synthetic scheme is obtained is shown, it will become as shown in the following formula (R-1) and (R-2).

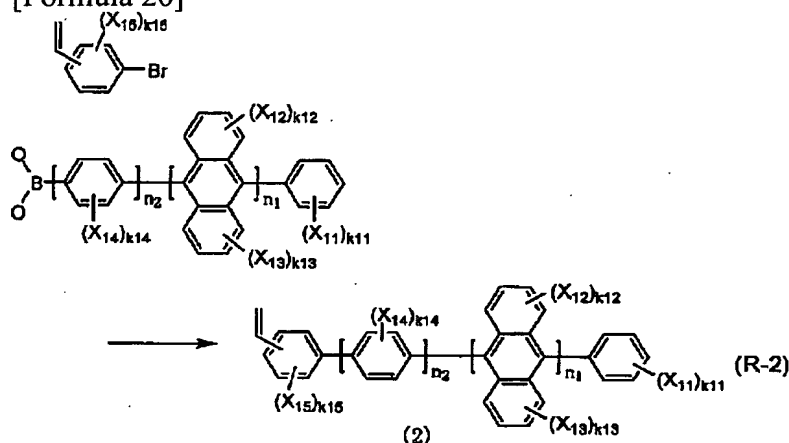
[0067]

[Formula 19]



[0068]

[Formula 20]



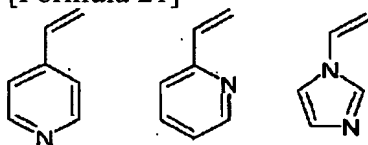
[0069] In a formula (R-1) and (R-2),  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $X_{11}$ - $X_{15}$ , and  $k_{11}$ - $k_{15}$  are synonymous with the thing in a formula (2).

[0070] The vinyl polymer of this invention may be obtained from the above-mentioned vinyl monomer, and may be a homopolymer, or may be a copolymer. Even if it carries out the polymerization of the different things in the above-mentioned vinyl monomer and is obtained, a copolymer carries out the polymerization of the different vinyl monomer from the above, and may be obtained. In addition, it is desirable to carry out the rate of the vinyl monomer which introduced the alkyl group with 3-20 total carbon from the purpose of the aforementioned dissolution disposition superiors to more than 20% (mol) to the whole monomer.

[0071] Although what is necessary is just to choose as a different vinyl monomer from the above according to the purpose etc., when raising electronic transportability, for example, the following 4-vinylpyridine, 2-vinylpyridine, 1-vinylimidazole, etc. can be used.

[0072]

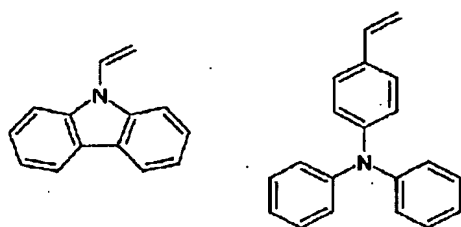
[Formula 21]



[0073] Moreover, when raising hole transportability, the following N-vinylcarbazole, a (4-vinyl phenyl)-diphenylamine, etc. can be used.

[0074]

[Formula 22]



[0075] Although a monomer with such hole transportability or electronic transportability is comparatively alike and there is especially no limitation, it is usually 1 - 20% (mol) extent preferably in 1 - 30% (mol) extent of the whole monomer. Since the outstanding properties which the vinyl monomer of this invention has, such as a high fluorescence quantum yield, can be made use of and the vinyl monomer of this invention itself has a bipolar property, it is the amount below 30% (mol) which is considered as such a rate, and it is because the impregnation balance of a charge changes into the optimal condition.

[0076] The weight average molecular weight of the molecular weight of the vinyl polymer of this invention is 10,000 to about 100,000.

[0077] The vinyl polymer of this invention is easily compoundable using the vinyl monomer of other type the vinyl monomer of this invention, and if needed by the polymerization method a radical polymerization method, a cationic polymerization method, an anionic polymerization method, etc. are well-known.

[0078] The vinyl polymer of this invention can be used for the component of the type which forms an organic layer by spreading, and can be suitably used as a host ingredient of the luminous layer of the so-called molecular dispersion type of component. It is desirable to use for the luminous layer which carries out blue luminescence especially. In this case, if a dopant is carried out for [ which is used collectively ] blue luminescence, there are a tetra-phenyl butadiene and its derivative, a styryl amine derivative, a fluoranthene derivative, etc., and a tetra-phenyl butadiene etc. is used preferably. As for the rate of a dopant, it is desirable that it is 1 - 15% (mass percentage) extent to the monomer unit of this invention in vinyl polymer.

[0079] In addition, the vinyl polymer of this invention can be effectively used also in an electronic transportation layer.

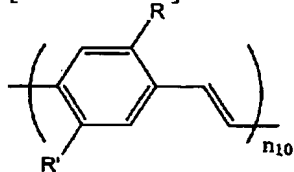
[0080] Hereafter, the vinyl polymer of this invention is described focusing on the case where it uses for a blue luminous layer.

[0081] In this invention, luminescent material, a charge transportation ingredient (it is the generic name of an electronic transportability ingredient and a hole transportability ingredient.), etc. which are generally used for the organic EL device can be used as an organic material for forming organic layers other than the aforementioned vinyl polymer or the dopant for blue luminescence. Moreover, it may replace with these electron injections and/or a transportation layer, hole impregnation, and/or a transportation layer, and you may have the electron injection and/or the transportation layer of high resistance by the inorganic material, and hole impregnation and/or a transportation layer.

[0082] As a high molecular compound, although used as luminescent material and a hole transportability ingredient, specifically, either polyethylene dioxythiophene / polystyrene SARUFONETO (PEDOT/PSS), a polyvinyl carbazole (PVK), the poly aniline / polystyrene SARUFONETO (Pani/PSS), a following-type (P-1) poly para-phenylene vinylene derivative (PPV derivative) and the poly aryl fluorene derivative of the following formula (P-2) and such mixture can mainly be mentioned. The molecular weight of these polymers (polymer) is usually 5000 to about 3 million 5000 or more in weight average molecular weight Mw.

[0083]

[Formula 23]

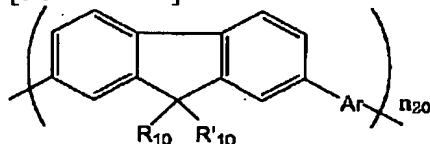


[0084] (R is 2-ethylhexyloxy radical, R' is a methoxy group, n10 expresses polymerization degree and Mw is 50,000.)



[0085]

[Formula 24]



[0086] (R10 and R10' are alkyl groups respectively, Ar is the ring radical or heterocycle radical which may have the substituent, n20 expresses polymerization degree and Mw(s) are 5,000-3 million.)

[0087] As a charge transportability ingredient which can be used for this invention, various electronic transportability ingredients and a hole transportability ingredient can be used, and it is not limited especially.

[0088] As a hole transportability ingredient, a pyrazoline derivative, an arylamine derivative, a stilbene derivative, a triphenyl diamine derivative, etc. can be mentioned.

[0089] As an electronic transportability ingredient, an OKISA diazole derivative, anthra quinodimethan and its derivative, a benzoquinone and its derivative, a naphthoquinone and its derivative, anthraquinone and its derivative, tetracyano ANSURA quinodimethan and its derivative, a fluorene and its derivative, diphenyl dicyano ethylene and its derivative, a diphenylquinone derivative, 8-hydroxyquinoline and its derivative, a phenanthroline, its derivative, the metal complex that made these compounds the ligand can be mentioned.

[0090] Specifically, what is indicated by JP,63-70257,A, a 63-175860 official report, JP,2-135359,A, the 2-135361 official report, the 2-209988 official report, the 3-37992 official report, and the 3-152184 official report can be mentioned.

[0091] In addition, when it thin-film-izes by the applying method, in order to remove a solvent, it is desirable under reduced pressure or an inert atmosphere to carry out stoving at the temperature of 60-100 degrees C preferably 30-200 degrees C.

[0092] Although the thickness of an organic luminous layer and a hole impregnation transportation layer and especially the thickness of an electron injection transportation layer are not restricted and change also with formation approaches, it is usually desirable to be especially referred to as 10-300nm about 5-500nm. When preparing the impregnation layer and transportation layer of a hole, as for 0.1nm or more and a transportation layer, it is [ an impregnation layer ] desirable to be referred to as 1nm or more. The upper limit of the thickness of the impregnation layer at this time and a transportation layer is usually about 500nm in an impregnation layer in about 50nm and a transportation layer.

[0093] As a solvent used for the organic stratification by spreading of this invention, an organic material dissolves, and especially if a failure does not arise on the occasion of spreading, it will not be limited.

Specifically, things generally used, such as an alcoholic system, a hydrocarbon system, a ketone system, and an ether system, can be used. Especially, chloroform, a methylene chloride, a dichloroethane, a tetrahydrofuran, toluene, a xylene, a cyclohexanone, dimethylformamide, N-methyl pyrrolidone, etc. are desirable. Although polymeric materials are based also on the structure and molecular weight, they can usually be dissolved in these solvents more than 0.1% (mass percentage).

[0094] Since cathode (electron injection electrode) does not need to have electron injection nature with a low work function when using combining electron injection layers, such as LiF and CsI, as an inorganic electron injection layer, as the ingredient, it does not need to be limited especially and the usual metal can be used for it. Especially, one sort or two sorts or more of metallic elements chosen from aluminum, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, Pd and nickel, especially aluminum and Ag are desirable in respect of conductivity or the ease of treatment. What is necessary is just to set preferably 50nm or more of thickness of these cathode to 100nm or more that what is necessary is just to consider as the thickness more than [ which can give an electron to the inorganic electron injection transportation layer of high resistance ] fixed. Moreover, what is necessary is just to usually set thickness to about 50-500nm, although there is especially no limit in the upper limit.

[0095] Moreover, the following may be used if needed as cathode (electron injection electrode). For example, K, Cs, Li, Na, Mg, La, Ce, calcium, Sr, Ba, Two components which contain them in order to raise metallic element simple substances, such as Sn, Zn, and Zr, or stability, The alloy system of three components, for example, an Ag-Mg alloy, (the 0.1 - 50% (atomic ratio) of the amounts of Ag), an aluminum-Li alloy (the 0.01 - 14% (atomic ratio) of the amounts of Li(s)), an In-Mg alloy (Mg:50-80% (atomic ratio)), an aluminum-calcium

alloy (the 0.01 - 20% (atomic ratio) of the amounts of calcium), etc. are mentioned. What is necessary is just to set especially preferably 0.1nm or more of 0.5nm or more of thickness of cathode (electron injection electrode) to 1nm or more that what is necessary is just to consider as the thickness more than [ which can perform electron injection enough ] fixed. Moreover, what is necessary is just to usually set thickness to about 1-500nm, although there is especially no limit in the upper limit. On cathode (electron injection electrode), an auxiliary electrode (protection electrode) may be prepared further.

[0096] In order that the thickness of an auxiliary electrode may secure electron injection effectiveness and may prevent penetration of moisture, oxygen, or an organic solvent, the range of 100-500nm is [ that what is necessary is just to consider as the thickness more than fixed ] especially preferably desirable [ thickness ] 100nm or more 50nm or more. When an auxiliary-electrode layer is too thin, the effectiveness is not acquired, and the step coverage nature of an auxiliary-electrode layer becomes low, and connection with a terminal electrode becomes less enough. On the other hand, if an auxiliary-electrode layer is too thick, since the stress of an auxiliary-electrode layer will become large, the evil in which the growth rate of a dark spot will become quick etc. arises. An auxiliary electrode chooses the optimal ingredient with the ingredient of the electron injection electrode to combine, and it should just be used for it. For example, if it thinks securing electron injection effectiveness as important, when thinking closure nature as important that what is necessary is just to use metals of low resistance, such as aluminum, metallic compounds, such as TiN, may be used.

[0097] What is necessary is just to usually set it to about 50-500nm as thickness of the whole which combined cathode (electron injection electrode) and an auxiliary electrode, although there is especially no limit. In addition, the combination of cathode (electron injection electrode) and an auxiliary electrode may be used for an electron injection layer, and the combination and homonymy of cathode.

[0098] As for the ingredient of an anode plate (hole impregnation electrode), what can pour in a hole efficiently to an inorganic hole impregnation transportation layer or an organic hole impregnation transportation layer is desirable, and its matter which is 4.5eV - 5.5eV of work functions is desirable. Specifically, what considered either tin doped indium oxide (ITO), zinc doped indium oxide (IZO), indium oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), the tin oxide (SnO<sub>2</sub>) and a zinc oxide (ZnO) as the main presentation is desirable. These oxides may be somewhat deflected from the stoichiometric composition. In In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Receiving SnO<sub>2</sub> 1 - 20% (mass percentage) and further 5 - 12% (mass percentage) of a mixing ratio is desirable. Moreover, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in IZO The mixing ratio of receiving ZnO is usually 12 - 32% (mass percentage) extent.

[0099] The anode plate (hole impregnation electrode) may contain silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) in order to adjust a work function. The content of silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) is SiO<sub>2</sub> to ITO. About 0.5 - 10% is desirable at a mole ratio. SiO<sub>2</sub> The work function of ITO increases by containing.

[0100] As for especially the electrode of the side which takes out light, it is desirable that a luminescence wavelength band and light transmittance [ especially usually as opposed to each luminescence light 400-700nm ] are 90% or more 80% or more 50% or more. If permeability becomes low too much, the luminescence from a luminous layer itself will decline and it will become difficult to get about brightness required as a light emitting device. Especially the thickness of the electrode in that case has the desirable range of 50-300nm 50-500nm. Moreover, although especially a limit does not have the upper limit, if not much thick, the worries about decline in permeability, exfoliation, etc. will arise. When thickness is too thin, sufficient effectiveness is not acquired but there is a problem also in respect of the film reinforcement at the time of manufacture etc. Such an electrode is an anode plate in many cases.

[0101] Furthermore, in order to prevent degradation of the organic layer of a component and an electrode, it is desirable to close a component top with a closure plate etc. In order to prevent permeation of moisture, an adhesive resin layer is used for a closure plate, and it pastes up and seals a closure plate. closure gas -- Ar, helium, and N<sub>2</sub> etc. -- inert gas etc. is desirable. Moreover, the moisture content of this closure gas is 100 ppm. It is 10 ppm more preferably hereafter. It is 1 ppm especially hereafter. It is desirable that it is the following. Although there is especially no lower limit in this moisture content, it is usually 0.1 ppm. It is extent.

[0102] In this invention, as a substrate which forms the organic electroluminescence structure, amorphous substrate and crystal (for example, glass, quartz, etc.) substrates (for example, Si, GaAs, ZnSe, ZnS, GaP, InP, etc.) are mentioned, and a crystalline substance and the substrate in which the buffer layer of amorphous or a metal was formed can also be used for these crystal substrates. Moreover, as a metal substrate, Mo, aluminum, Pt, Ir, Au, Pd, etc. can be used, and a glass substrate is used preferably. When becoming an optical ejection side,

as for a substrate, it is desirable to have the same light transmission nature as the above-mentioned electrode.

[0103] Furthermore, many components of this invention may be arranged in on a flat surface. The luminescent color of each component arranged in on a flat surface can be changed, and it can be made the display of a color.

[0104] The luminescent color may be controlled using the color conversion film which contains the color filter film and the fluorescence matter in a substrate, or the dielectric reflective film.

[0105] Although the organic EL device of this invention is used as an EL element of a direct-current drive mold and a pulse drive mold, it can also usually be considered as an alternating current drive. Applied voltage is usually 2-30V. It considers as extent.

[0106] The organic EL device of this invention is good also as a configuration to which the laminating for example, of a substrate / anode plate / organic layer (a luminous layer is included.) / the cathode was carried out one by one, and good also as this reverse laminating configuration. What is necessary is just to determine a laminating configuration as the optimal thing suitably according to a specification, a production process, etc. of a display.

[0107] The organic EL device of this invention can be used for various optical application devices, such as repeating installation in the transmission line of the optical pickup used for other, for example, the memory, read-out / writing as a display, and optical communication, and a photo coupler. [ application ]

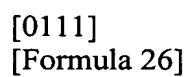
[0108]

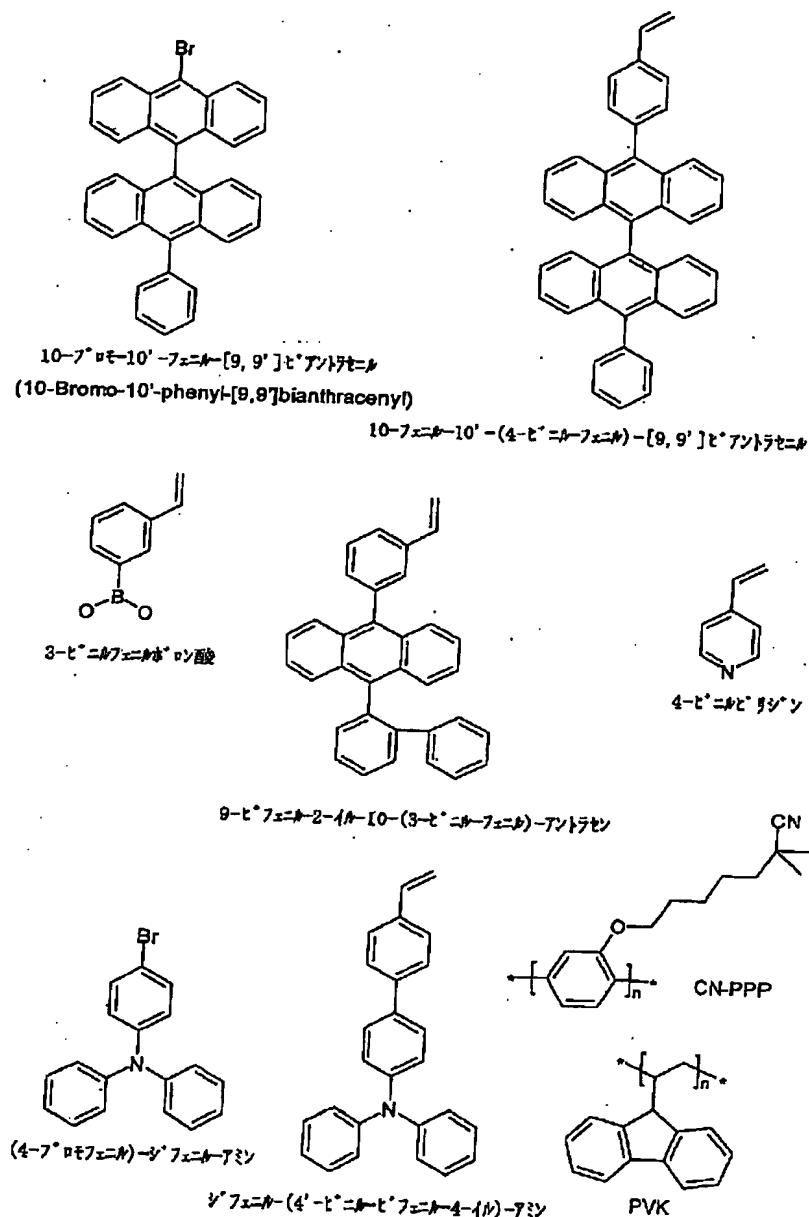
[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely. The example of a comparison is written together.

[0109] First, the structure of the main compound used here is shown below (in addition, n in a structure expression and m express polymerization degree).

[0110]

[Formula 25]





[0112] [Example 1] 9-biphenyl-2-IRU-10-BUROMO-anthracene 8.2g (20mmol) and 3.3g [ of 4-vinyl phenyl boron acids ] (22mmol) and tetrakis triphenyl phosphino palladium (Pd4 (pph3)) 0.6g were dissolved in the mixed solvent (toluene 40ml and ethanol 10ml) under nitrogen. Next, 20ml of sodium-carbonate water solutions of 2 mol/l was added, and it was made to react at 90 degrees C for 24 hours. After an extract and a column chromatography refine with the ether, and it is white solid-state 9-biphenyl-2-IRU. - 10 -(4-vinyl-phenyl)-Anthracene 4.5g was obtained. Yield was 52%.

[0113] Subsequently, 20mg benzoyl peroxide (BPO) was dissolved in the 15ml tetrahydrofuran (THF) as a 2g 9-biphenyl-2-IRU-10-(4-vinyl-phenyl) anthracene and a radical polymerization initiator, and the polymerization reaction was performed at 70 degrees C under nitrogen for 48 hours. It reprecipitated 3 times by using THF for a good solvent after reaction termination, and using a methanol for a poor solvent, and next, the poor solvent was changed to ethyl acetate, it reprecipitated 3 times similarly, and the 1.08g polymer was obtained. The weight average molecular weight of the obtained polymer was 16,000.

[0114] Subsequently, 2.0% (mass percentage) toluene solution of this polymer was prepared, the tetra-phenyl butadiene was further added as a dopant at 2% (mass percentage) of a rate to the monomer unit in a polymer, and it considered as the luminous layer spreading solution. The following procedures performed organic EL

device creation.

[0115] On the ITO substrate, polyethylene dioxythiophene / polystyrene sulfonate (PEDOT/PSS) was formed with the spin coat method at 500Å (50nm) thickness. After carrying out a vacuum drying at 80 degrees C for 1 hour, it applied using the above-mentioned luminous layer spreading solution, and the luminous layer was formed in 1000Å (100nm) thickness. After true-\*\*\*\*\* (ing) at 80 degrees C similarly for 1 hour, LiF was made into 6Å (0.6nm) thickness, vacuum deposition of the aluminum was made to 2500Å (250nm) thickness, it considered as cathode, the closure was carried out, and the organic EL device was created. Blue luminescence from a tetra-phenyl butadiene was obtained, and the current efficiency of 3.6 cd/A was acquired from this device at the time of the constant current drive of 10 mA/cm<sup>2</sup>. When brightness reduction-by-half life test was performed by 10 mA/cm<sup>2</sup>, the life of 650 hours was acquired.

[0116] Except having used the 9-(4-BUROMO-phenyl)-10-phenyl-anthracene instead of the [example 2] 9-biphenyl-2-IRU-10-BUROMO-anthracene, it experiments like an example 1 and is the 9-phenyl -10. -(4'-vinyl-biphenyl-4-IRU)- The anthracene (yield is 62%) was obtained. The weight average molecular weight of the polymer from which the yield of the polymer obtained from this was obtained 76% was 12,000.

[0117] When the organic EL device was created like the example 1, blue luminescence from a tetra-phenyl butadiene was obtained, and 10mA /of current efficiency of 3.0 cd/A was acquired cm at the time of the constant current drive of 2. The brightness reduction-by-half life in 10 mA/cm<sup>2</sup> was 400 hours.

[0118] [Example 3] Except having used 10'-BUROMO-10-phenyl-[9, 9'] BIANTORASENIRU instead of the 9-biphenyl-2-IRU-10-BUROMO anthracene, it experiments like an example 1 and is 10-phenyl. - It is 10'. - (4-vinyl-phenyl [9, 9'] BIANTORASENIRU (yield is 58%) was obtained.) The weight average molecular weight of the polymer from which the yield of the polymer obtained from this was obtained 60% was 11,000.

[0119] When the organic EL device was created like the example 1, blue luminescence from a tetra-phenyl butadiene was obtained, and 10mA /of current efficiency of 3.2 cd/A was acquired cm at the time of the constant current drive of 2. The brightness reduction-by-half life in 10 mA/cm<sup>2</sup> was 600 hours.

[0120] It experiments like an example 1 using a [example 4] 9-biphenyl-2-IRU-10-BUROMO-anthracene and 3-vinyl phenyl boron acid, and is 9-biphenyl-2-IRU. - 10 -(3-vinyl-phenyl)- The anthracene (yield is 63%) was obtained. The weight average molecular weight of the polymer from which the yield of the polymer obtained from this was obtained 78% was 21,000. When the organic EL device was created like the example 1, blue luminescence from a tetra-phenyl butadiene was obtained, and 10mA /of current efficiency of 4.0 cd/A was acquired cm at the time of the constant current drive of 2. The brightness reduction-by-half life in 10 mA/cm<sup>2</sup> was 580 hours.

[0121] 9-biphenyl-2-IRU -10 in the [example 5] example 1 -(4-vinyl phenyl)- An anthracene and 4-vinylpyridine were mixed at a rate of 85:15 (mole ratio), the radical polymerization reaction was performed like the example 1, and the copolymer was obtained (weight average molecular weight 15,000). Yield was 66%.

[0122] When the organic EL device was created like the example 1, blue luminescence from a tetra-phenyl butadiene was obtained, and, by the way, 10mA /of current efficiency of 3.5 cd/A was acquired cm at the time of the constant current drive of 2. The brightness reduction-by-half life in 10 mA/cm<sup>2</sup> was 800 hours.

[0123] It is 9-BUROMO instead of a [example 6] 9-biphenyl-2-IRU-10-BUROMO-anthracene. - 10 -(4-octyl phenyl)- Except having used the phenyl-anthracene, it experiments like an example 1 and is 9-(4-octyl phenyl)-10. -(4-vinyl phenyl)- The anthracene (yield is 72%) was obtained. The weight average molecular weight of the polymer from which the yield of the polymer obtained from this was obtained 76% was 18,000.

[0124] When the organic EL device was created like the example 1, blue luminescence from a tetra-phenyl butadiene was obtained, and 10mA /of current efficiency of 2.30 cd/A was acquired cm at the time of the constant current drive of 2. The brightness reduction-by-half life in 10 mA/cm<sup>2</sup> was 500 hours.

[0125] In addition, in luminous layer spreading of an organic EL device, it was easy to dissolve the above-mentioned polymer, and spreading is easy and it also tended to carry out desiccation.

[0126] When the polyvinyl carbazole (PVK: weight average molecular weight 10,000-1,000,000) was used for the [example 1 of comparison] polymer and also the organic EL device was created like the example 1, blue luminescence of the tetra-phenyl butadiene origin was obtained from this component, and it was a value with the current efficiency as low 10mA/cm at the time of the constant current drive of 2 as 1.6 cd/A. The brightness reduction-by-half life in 10 mA/cm<sup>2</sup> was 4 hours.

[0127] Except having used the (4-BUROMO-phenyl)-diphenylamine instead of the [example 2 of comparison]

9-biphenyl-2-IRU-10-BUROMO-anthracene, it experimented like the example 1 and the diphenyl-(4'-vinyl-biphenyl-4-IRU) amine (yield is 66%) was obtained. The yield of the polymer obtained from this was 70% (weight average molecular weight 10,000). When the organic EL device was created like the example 1, blue luminescence of the tetra-phenyl butadiene origin was obtained from this component, and the current efficiency at the time of the constant current drive of 10 mA/cm<sup>2</sup> was 2.1 cd/A. The brightness reduction-by-half life in 10 mA/cm<sup>2</sup> was only 15 minutes.

[0128] [Example 3 of a comparison] The organic EL device was created using CN-PPP (weight average molecular weight 10,000) which is pi conjugation macromolecule which emits blue fluorescence. After forming PEDOT/PSS of 500A (50nm) thickness and drying like an example 1, the laminating of the luminous layer of 1,000A (100nm) thickness was carried out using 1.5% (mass percentage) of CN-PPP xylene solution. After carrying out a vacuum drying at 80 degrees C similarly for 1 hour, calcium was made into 60A (6nm) thickness, vacuum deposition of the aluminum was made to 2,500A (250nm) thickness, it considered as cathode, the closure was carried out, and the organic EL device was created. From this device, luminescence was not able to be checked by the constant current drive of 10 mA/cm<sup>2</sup>.

[0129] The solution which added the tetra-phenyl butadiene as a dopant at 2% (mass percentage) of a rate to the solid content of [example 4 of comparison] CN-PPP was used for spreading of a luminous layer, and also the component was created by the same approach as the example 3 of a comparison. Although blue luminescence was obtained from this device, the current efficiency at the time of the constant current drive of 10 mA/cm<sup>2</sup> was less than 0.1 cd/A.

[0130] Except having used the 9-BUROMO-anthracene instead of the [example 5 of comparison] 9-biphenyl-2-IRU-10-BUROMO-anthracene, it experiments like an example 1 and is 9. -(4-vinyl-phenyl)- The anthracene (yield is 61%) was obtained. The yield of the polymer obtained from this was 58% (weight average molecular weight 11,000). Although blue luminescence of the tetra-phenyl butadiene origin has been checked from this component when the organic EL device was created like the example 1, the current efficiency at the time of the constant current drive of 10 mA/cm<sup>2</sup> was only 0.8 cd/A. When the brightness reduction-by-half life was measured by 10 mA/cm<sup>2</sup>, the light was put out in 30 or less seconds.

[0131]

[Effect of the Invention] According to this invention, an efficient and long lasting organic EL device can be obtained by using 9 which is the structure where solid-state quantum efficiency is high and stable, and the vinyl polymer which has 10-permutation anthracene structure. Moreover, since the vinyl monomer used as the synthetic powder of such vinyl polymer can be compounded by the Suzuki coupling reaction, without affecting a vinyl group, it is convenient. Moreover, in the vinyl polymer which introduced the alkyl group with 3-20 total carbon into the substituent, solubility improves, the handling nature at the time of spreading becomes good, and desiccation becomes easy.

---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-338375

(43)Date of publication of application : 28.11.2003

---

(51)Int.Cl. H05B 33/14  
C07C 1/32  
C07C 15/60  
C08F 12/32  
C09K 11/06

---

(21)Application number : 2003-069137

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 14.03.2003

(72)Inventor : EBISAWA AKIRA  
SHINKAI MASAHIRO

---

(30)Priority

Priority number : 2002070125

Priority date : 14.03.2002

Priority country : JP

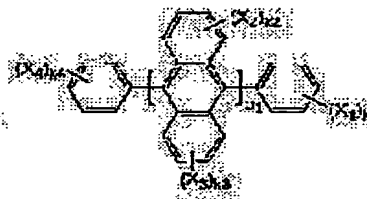
---

## (54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a molecule dispersion type organic EL element providing high efficiency and having a long service life by obtaining vinyl polymer having a 9,10-substituted anthracene structure having high solid quantum efficiency and being a stable structure.

**SOLUTION:** This organic EL element has an organic layer containing vinyl polymer obtained from vinyl monomer having a group derived from a structure expressed by formula (1). In formula (1), n1 is an integer of 1 to 3; X1, X2, X3 and X4 have a substituent, respectively; k1 and k4 are integers of 0 to 5; and k2 and k3 are integers of 0 to 4.



(3)

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]



[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-338375

(P 2 0 0 3 - 3 3 8 3 7 5 A)

(43) 公開日 平成15年11月28日 (2003. 11. 28)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-ロ-ト* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3K007
C 0 7 C 1/32		C 0 7 C 1/32	4H006
		15/60	4J100
C 0 8 F 12/32		C 0 8 F 12/32	
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 18 頁)			

(21) 出願番号 特願2003-69137 (P2003-69137)

(22) 出願日 平成15年3月14日 (2003. 3. 14)

(31) 優先権主張番号 特願2002-70125 (P 2 0 0 2 - 7 0 1 2 5)

(32) 優先日 0 0 2 - 7 0 1 2 5)

(33) 優先権主張国 平成14年3月14日 (2002. 3. 14) 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067  
TDK株式会社  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号

(72) 発明者 海老沢 晃  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 新海 正博  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100082865  
弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

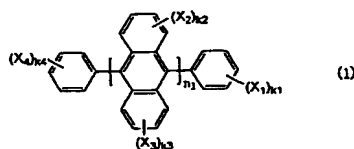
(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

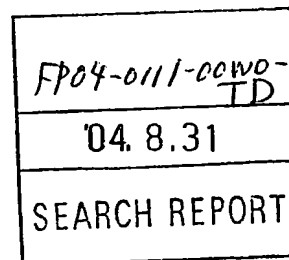
【課題】 固体量子効率が高く安定な構造である9, 10-置換アントラセン構造を有するビニルポリマーを得、高効率、長寿命の分子分散型有機EL素子を提供する。

【解決手段】 式 (1) で表される構造から誘導される基をもつビニルモノマーから得られたビニルポリマーを含有する有機層を有する有機EL素子。

【化27】



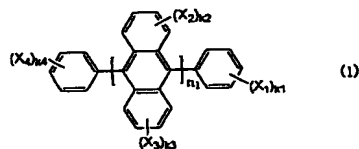
【式 (1) において、 $n_1$  は1~3の整数である。 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  および  $X_4$  は、それぞれ置換基を有し、 $k_1$  および  $k_2$  は0~5の整数であり、 $k_3$  および  $k_4$  は0~4の整数である。】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で表される構造から誘導される基をもつビニルモノマーから得られたビニルポリマーを含有する有機層を有する有機EL素子。

## 【化1】

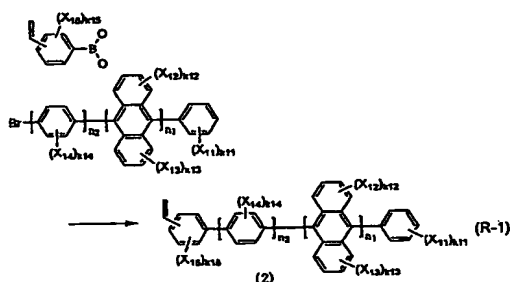
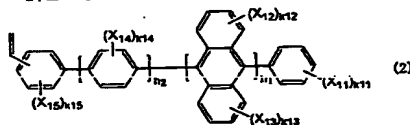


【式(1)において、 $n_1$ は1～3の整数である。 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ および $X_4$ は、それぞれ置換基を表し、 $k_1$ および $k_2$ は0～5の整数であり、 $k_3$ および $k_4$ は0～4の整数である。】

【請求項2】 式(1)において、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ および $X_4$ のうち少なくとも1つが総炭素数3～20のアルキル基を有する置換基であり、かつ総炭素数3～20のアルキル基を有する置換基が少なくとも1つ存在する請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記ビニルモノマーが式(2)で表される請求項1または2の有機EL素子。

## 【化2】



## 【化4】

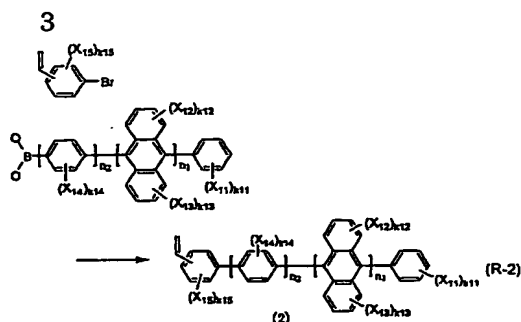
【式(2)において、 $n_1$ は1～3の整数であり、 $n_2$ は0または1である。 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{14}$ および $X_{15}$ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基またはアミノ基を表す。 $k_{11}$ は0～5の整数であり、 $k_{12}$ 、 $k_{13}$ 、 $k_{14}$ および $k_{15}$ は、それぞれ0～4の整数である。】

【請求項4】 式(2)において、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{14}$ および $X_{15}$ のうち少なくとも1つが総炭素数3～20のアルキル基を有する置換基であり、かつ総炭素数の3～20のアルキル基を有する置換基が少なくとも1つ存在する請求項3の有機EL素子。

【請求項5】 前記ビニルポリマーが、前記ビニルモノマーと、これとは異なるビニルモノマーとから得られたコポリマーである請求項1～4のいずれかの有機EL素子。

【請求項6】 前記ビニルモノマーが、式(R-1)または式(R-2)に示される反応スキームに従って合成されたものである請求項3～5のいずれかの有機EL素子。

## 【化3】

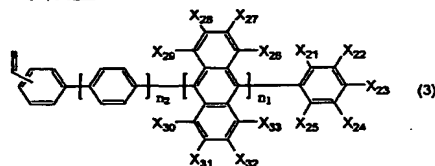


【式 (R-1) および式 (R-2) において、 $n_1$  は 1 ~ 3 の整数であり、 $n_2$  は 0 または 1 である。 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{14}$  および  $X_{15}$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基またはアミノ基を

表す。 $k_{11}$  は 0 ~ 5 の整数であり、 $k_{12}$ 、 $k_{13}$ 、 $k_{14}$  および  $k_{15}$  は、それぞれ 0 ~ 4 の整数である。】

【請求項 7】 前記ビニルモノマーが式 (3) で表される請求項 3 ~ 6 のいずれかの有機 EL 素子。

【化 5】



【式 (3) において、 $n_1$  は 1 ~ 3 の整数であり、 $n_2$  は 0 または 1 である。 $X_{21} \sim X_{33}$  は、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。】

【請求項 8】 式 (3) において、 $X_{21} \sim X_{33}$  のうち少なくとも 1 つが総炭素数 3 ~ 20 のアルキル基を有する置換基であり、かつ総炭素数の 3 ~ 20 のアルキル基を有する置換基が少なくとも 1 つ存在する請求項 7 の有機 EL 素子。

【請求項 9】 前記ビニルモノマーから得られたビニルポリマーを含有する有機層が発光層である請求項 1 ~ 8 のいずれかの有機 EL 素子。

【請求項 10】 前記発光層が、さらに、ドーパントを含有し、青色発光する請求項 9 の有機 EL 素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高分子を用いた有機 EL 素子に関し、特にビニルポリマーを用いた分子分散型高分子有機 EL 素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 真空蒸着法を用いた低分子化合物を用いた積層型有機 EL 素子 (例えば、非特許文献 1 参照) は、近年、実用化レベルのデバイスが次々に作成され、現在実用化されつつある。低分子材料は数多くの構造が提案されているが、固体量子収率の高い 9, 10-ジフェニルアントラセン誘導体を発光層のホスト材料として用いることで、高効率な青色発光素子を実現できることが提

案され注目を浴びている (例えば、特許文献 1 参照)。

【0003】 一方で、高分子化合物を用いた有機 EL 素子の開発も盛んに行われている。高分子材料を用いることにより、蒸着法で用いられる低分子材料で問題となる熱安定性の向上、塗布により作成できることによるプロセスの簡略化が期待できる。高分子有機 EL 素子は共役高分子を用いた  $\pi$  共役型と非共役高分子中に色素を分散した分子分散型に大別することができる。

【0004】  $\pi$  共役型は、その開示 (例えば、特許文献 2 参照) 以来、高分子材料化合物を塗布することにより作成する高分子有機 EL 素子の開発も盛んとなり、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT/PSS) 等の優れたホール注入性高分子との積層により、蒸着法による素子と遜色無い特性を有するようになった。

【0005】 しかしながら、 $\pi$  共役高分子化合物を用いると、 $\pi$  共役系の広がりにより色純度の良い青色発光材料を作ることが困難であり、現在、色純度、寿命の両面で実用領域の特性を示す材料は得られていない。

【0006】 分子分散型は、上記の  $\pi$  共役型よりも早く発表されており (例えば、非特許文献 2 参照)、蒸着型で用いられるドーパントをホスト高分子に混ぜることで、色純度の良い青色も容易に得ることができる。しかしながら、低分子蒸着型、 $\pi$  共役型に対し、特性面、特に寿命の面で大きな遅れをとっていた。

【0007】 この原因として、高分子合成が難しく、数

少ない化合物しか評価されていないことが挙げられる。これまで分子分散型として用いられた高分子は、ポリビニルカルバゾール(PVK)以外には、数件が報告されているのみである(例えば、非特許文献3、4参照)。また、アントラセン構造をもつビニルポリマーも報告されているが、著しく低い特性しか報告されていない(例えば、非特許文献5参照)。ここに示されるビニルポリマーはアントラセンの9位または10位が置換された構造の9-(4-ビニルフェニル)アントラセンから得られたホモポリマー、または9-(4-ビニルフェニル)アントラセンとN-ビニルカルバゾールとから得られたコポリマーである。

【0008】

【特許文献1】特開平8-12600号公報

【特許文献2】特開平10-92576号公報

【非特許文献1】アプライド フィジックス レターズ (Appl. Phys. Lett.), 51, P913(1987)

【非特許文献2】ポリマー(Polymer), 24巻(Vol. 24), 748-754, 1983

【非特許文献3】キド等(Kido et al.), ポリマー プレプリント, ジャパン(Polymer Preprints, Japan), 45, No. 3, 446(1996)

【非特許文献4】キド等(Kido et al.), ケミストリー レターズ(Chem. Lett.), 161(1996)

【非特許文献5】キド等(Kido et al.), ポリマー プレプリント, ジャパン(Polymer Preprints, Japan), 50, No. 4, 661(2001)

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、固体量子効率が高く安定な構造である9,10位-置換アントラセン構造を有するビニルポリマーを得、高効率、長寿命の分子分散型有機EL素子を提供することである。さらには、溶解性に優れたビニルポリマーを得、塗布時のハンドリングが容易になる有機EL素子を提供することである。

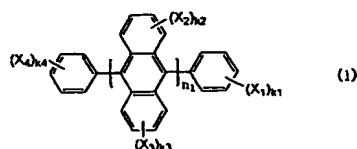
【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記本発明によって達成される。

(1) 式(1)で表される構造から誘導される基をもつビニルモノマーから得られたビニルポリマーを含有する有機層を有する有機EL素子。

【0011】

【化6】



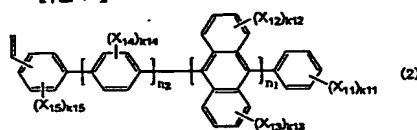
【0012】[式(1)において、 $n_1$ は1~3の整数である。 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ および $X_4$ は、それぞれ置換基を表し、 $k_1$ および $k_2$ は0~5の整数であり、 $k_3$ および $k_4$ は0~4の整数である。]

(2) 式(1)において、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ および $X_4$ のうち少なくとも1つが総炭素数3~20のアルキル基を有する置換基であり、かつ総炭素数3~20のアルキル基を有する置換基が少なくとも1つ存在する上記(1)の有機EL素子。

10 (3) 前記ビニルモノマーが式(2)で表される上記(1)または(2)の有機EL素子。

【0013】

【化7】



20 【0014】[式(2)において、 $n_1$ は1~3の整数であり、 $n_2$ は0または1である。 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{14}$ および $X_{15}$ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基またはアミノ基を表す。 $k_{11}$ は0~5の整数であり、 $k_{12}$ 、 $k_{13}$ 、 $k_{14}$ および $k_{15}$ は、それぞれ0~4の整数である。]

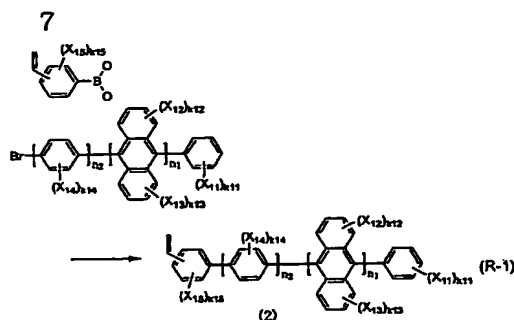
(4) 式(2)において、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 、 $X_{14}$ および $X_{15}$ のうち少なくとも1つが総炭素数3~20のアルキル基を有する置換基であり、かつ総炭素数の3~20のアルキル基を有する置換基が少なくとも1つ存在する上記(3)の有機EL素子。

30 (5) 前記ビニルポリマーが、前記ビニルモノマーと、これとは異なるビニルモノマーとから得られたコポリマーである上記(1)~(4)のいずれかの有機EL素子。

(6) 前記ビニルモノマーが、式(R-1)または式(R-2)に示される反応スキームに従って合成されたものである上記(3)~(5)のいずれかの有機EL素子。

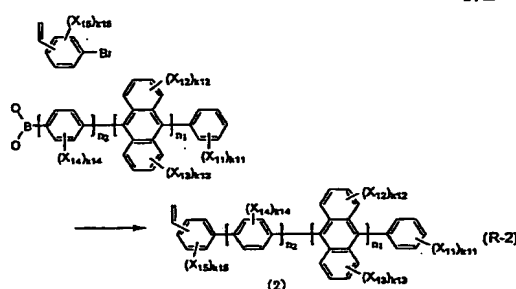
40 【0015】

【化8】



【0016】

【化9】



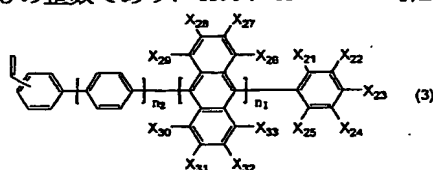
【0017】【式(R-1)および式(R-2)において、 $n_1$ は1～3の整数であり、 $n_2$ は0または1である。X<sub>11</sub>、X<sub>12</sub>、X<sub>13</sub>、X<sub>14</sub>およびX<sub>15</sub>は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基またはアミノ基を表す。k<sub>11</sub>は0～5の整数であり、k<sub>12</sub>、k

13、k<sub>14</sub>およびk<sub>15</sub>は、それぞれ0～4の整数である。]

(7) 前記ビニルモノマーが式(3)で表される上記(3)～(6)のいずれかの有機EL素子。

【0018】

【化10】



【0019】【式(3)において、 $n_1$ は1～3の整数であり、 $n_2$ は0または1である。X<sub>21</sub>～X<sub>33</sub>は、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。]

(8) 式(3)において、X<sub>21</sub>～X<sub>33</sub>のうち少なくとも1つが総炭素数3～20のアルキル基を有する置換基であり、かつ総炭素数の3～20のアルキル基を有する置換基が少なくとも1つ存在する上記(7)の有機EL素子。

(9) 前記ビニルモノマーから得られたビニルポリマーを含有する有機層が発光層である上記(1)～(8)のいずれかの有機EL素子。

(10) 前記発光層が、さらに、ドーパントを含有し、青色発光する上記(9)の有機EL素子。

【0020】

【作用】本発明で用いたビニルモノマーは、式(1)で表される構造から誘導される基をもつビニルモノマーであり、重合するための官能基であるビニル基と高い蛍光量子効率をもち、かつバイポーラー特性をもつ9,10位一置換アントラセン構造を組み合わせたものである。

【0021】したがって、このようなビニルモノマーを重合して得られたビニルポリマーを用い、これに色素を分散させた有機層を発光層とすることにより、高効率で長寿命の有機EL素子が得られる。

【0022】特に、青色発光するドーパントと組み合わせることにより、色純度の良い青色発光を得ることが可能である。

【0023】また、このようなビニルモノマーは、鈴木カップリング法を用いることによりビニル基に影響を与えることなく合成が可能であり、容易に種々のモノマーを合成することができる。

【0024】また、本発明のビニルポリマーは基本的にパイポーラー特性をもつが、微調整のためにホール輸送性や電子輸送性をもつモノマーと共重合してもよい。このような微調整が可能になることから、ホールと電子の注入バランスを1:1に限りなく近づけることが可能になるため、素子特性の向上や長寿命化が可能となる。

【0025】また、ビニルモノマーの置換基に総炭素数3~20のアルキル基を導入すると、これから得られるビニルポリマーの溶解性が向上し、塗布時のハンドリング性が良好になるとともに、乾燥が容易になる利点がある。

【0026】なお、前述のように、Polymer Preprints, Japan, 50, No. 4, 661(2001)には、アントラセンの9位、10位のいずれか一方に、4-ビニルフェニル基を導入したビニルモノマーが記載されており、このビニルモノマーから得られたホモポリマー、およびこのビニルモノマーとN-ビニルカルバゾールとから得られたコポリマーが示されていて、このコポリマーのモノマー組成比を所定範囲に規制したとき、青色発光が得られることが示されている。しかし、上記文献に記載のアントラセン構造は9位、10位のいずれか一方に、置換基を導入したものであり、本発明の構造とは異なるものである。また、上記文献における素子特性は低いものであるが、これは、アントラセン構造の9位および10位が活性点であるため、ここが置換されていないと著しく不安定になるためであると考えられる。

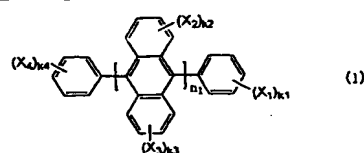
【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の有機EL素子は、ホール注入電極（陽極）と、電子注入電極（陰極）と、これらの電極間に式（1）で表される構造から誘導される基をもつビニルモノマーから得られたビニルポリマーを含む有機層を有する。

【0028】式（1）について説明する。

【0029】

【化11】



【0030】式（1）において、 $n_1$ は1~3の整数で

ある。 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ置換基を表す。 $k_1$ および $k_2$ は、それぞれ0~5の整数であり、 $k_3$ および $k_4$ は、それぞれ0~4の整数である。

【0031】 $n_1$ は1~3の整数であるが、好ましくは1または2である。

【0032】 $X_1 \sim X_4$ で表される置換基は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、アミノ基等の中から選ばれるが、通常は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基が好ましく、特に、アルキル基、アリール基が好ましい。

【0033】 $X_1 \sim X_4$ で表されるアルキル基としては、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよく、無置換のものが好ましいが、置換基を有していてもよく、総炭素数は1~20が好ましい。例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル等が挙げられる。

【0034】 $X_1 \sim X_4$ で表されるアルキル基は、このモノマーから得られるポリマーの塗布溶媒に対する溶解性が向上し、塗布の際のハンドリング性が良好になるとともに乾燥が容易になるという効果を得る上では、総炭素数3~20であることが好ましい。

【0035】 $X_1 \sim X_4$ で表されるアルコキシ基としては、アルキル部分が上記の $X_1 \sim X_4$ で表されるアルキル基と同様のものが好ましく、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ等が挙げられる。

【0036】前記のアルキル基のところ述べて溶解性の向上等の観点からは、アルコキシ基のアルキル部分の総炭素数は3~20が好ましい。

【0037】 $X_1 \sim X_4$ で表されるアリール基としては、無置換であっても、置換基を有していてもよく、総炭素数は6~40が好ましく、例えば、フェニル、(*o*-, *m*-, *p*-)トリル、ビフェニル等が挙げられる。また、前記の溶解性の向上等の観点からは、置換基に総炭素数3~20のアルキル基を導入することも好ましい。

【0038】 $X_1 \sim X_4$ で表されるアリールオキシ基としては、アリール部分が上記の $X_1 \sim X_4$ で表されるアリール基と同様のものが好ましく、例えば、フェノキシ、(*o*-, *m*-, *p*-)トリルオキシ等が挙げられる。また、前記の溶解性の向上等の観点からは、置換基に総炭素数3~20のアルキル基を導入することも好ましい。

【0039】 $X_1 \sim X_4$ で表される複素環基としては、5員または6員の複素環基が挙げられ、縮合環を有していてもよく、また置換基を有していてもよく、芳香族性を

有するものであっても、有しないものであってもよい。

例えば、ピロリル、ピリジル、キノリル、チエニル、フリル等が挙げられる。また、前記の溶解性の向上等の観点からは、置換基に総炭素数3~20のアルキル基を導入することも好ましい。

【0040】 $X_1 \sim X_4$ で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【0041】 $X_1 \sim X_4$ で表されるアミノ基としては、無置換であっても置換基を有していてもよく、置換基としては上記のアルキル基やアリール基を有するものであってもよく、総炭素数0~20のものが好ましい。例えば、アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、フェニルアミノ、ジメチルアミノ、ジフェニルアミノ等が挙げられる。また、前記の溶解性の向上等の観点からは、アミノ基中のアルキル基、あるいはアリール基等の置換基を導入するアルキル基の総炭素数は3~20であることが好ましい。

【0042】前記の溶解性の向上等の観点では、 $X_1 \sim X_4$ で表される置換基のうちの少なくとも1つに、総炭素数3~20のアルキル基を導入することが好ましく、さらには $X_1 \sim X_4$ で表される置換基のうちの少なくとも1つを、総炭素数3~20のアルキル基あるいはアルコキシ基とするのが一般的である。

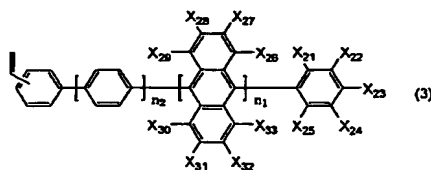
【0043】式(1)中の $k_1 \sim k_4$ は、それぞれ、0、1または2が好ましく、特に0または1が好ましい。

【0044】なお、 $k_1 \sim k_4$ のそれぞれが0であるとは、各ベンゼン環において、置換されうる位置にすべて水素原子が結合している無置換のものをいい、以下の同様の表示においても同様の意味を表す。そして、前記の溶解性の向上等を図る上では、総炭素数3~20のアルキル基を有する置換基を少なくとも1つビニルモノマー中に存在させることが好ましい。

【0045】式(1)で表される構造から誘導される基をもつビニルモノマーのなかでも、式(2)で表されるものが好ましい。

【0046】

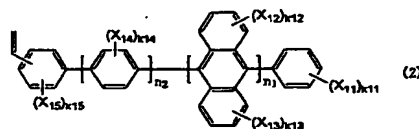
【化12】



【0054】式(3)において、 $n_1$ は1~3の整数であり、 $n_2$ は0または1である。

【0055】 $X_{21} \sim X_{25}$ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。

【0056】 $n_1$ は1~3の整数であるが、好ましくは1または2である。 $n_2$ は0または1であるが、好ましくは0である。



【0047】式(2)において、 $n_1$ は1~3の整数であり、 $n_2$ は0または1である。 $X_{11} \sim X_{15}$ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基またはアミノ基を表す。 $k_{11}$ は0~5の整数であり、 $k_{12} \sim k_{15}$ は、それぞれ0~4の整数である。

【0048】 $n_1$ は1~3の整数であるが、好ましくは1または2である。 $n_2$ は0または1であり、好ましくは0である。

【0049】 $X_{11} \sim X_{15}$ で表されるアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、ハロゲン原子、アミノ基は、式(1)中の $X_1 \sim X_4$ で表されるものと同様であり、好ましいものも同様である。また、前記の溶解性の向上等を図る上で、総炭素数3~20のアルキル基とすることや、このようなアルキル基を置換基を導入することに関しても同様である。特に、前記の溶解性の向上等を図る上では、 $X_{11} \sim X_{15}$ を、さらには $X_{11}$ を、総炭素数3~20のアルキル基あるいはアルコキシ基とするのが一般的である。

【0050】 $X_{11} \sim X_{15}$ としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基が好ましく、特にアルキル基、アリール基が好ましい。

【0051】 $k_{11}$ は0、1または2が好ましく、 $k_{12}$ 、 $k_{13}$ は0または1が好ましく、さらには $k_{12} + k_{13}$ が0または1が好ましく、 $k_{14}$ 、 $k_{15}$ は0が好ましい。

【0052】式(2)で表されるビニルモノマーのなかでも式(3)で表されるものが好ましい。

【0053】

【化13】

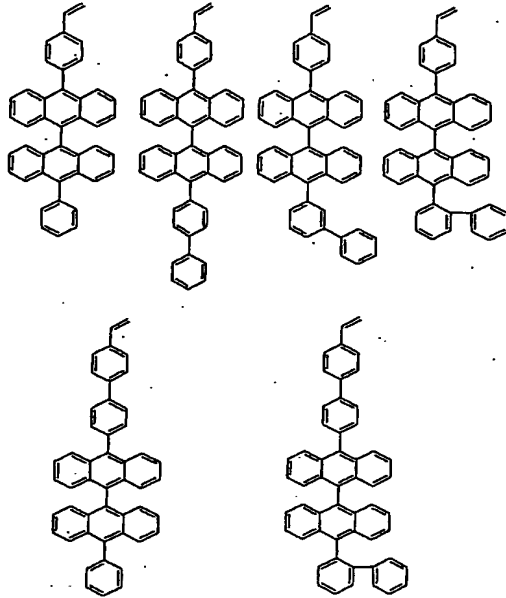
【0057】 $X_{21} \sim X_{25}$ で表されるアルキル基、アルコキシ基、アリール基は、式(1)中の $X_1 \sim X_4$ で表されるものと同様であり、好ましいものも同様である。また、前記の溶解性の向上等を図る上で、総炭素数3~20のアルキル基とすることや、このようなアルキル基を置換基を導入することに関しても同様である。特に、前記の溶解性の向上等を図る上では、 $X_{21}$ 、 $X_{27}$ または $X$



13

を、さらには $X_{2,3}$ を、総炭素数3～20のアルキル基あるいはアルコキシ基とするのが一般的である。

【0058】 $X_{2,1} \sim X_{2,3}$ としては、水素原子、アルキル基、アリール基が好ましい。



14

【0059】このようなビニルモノマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

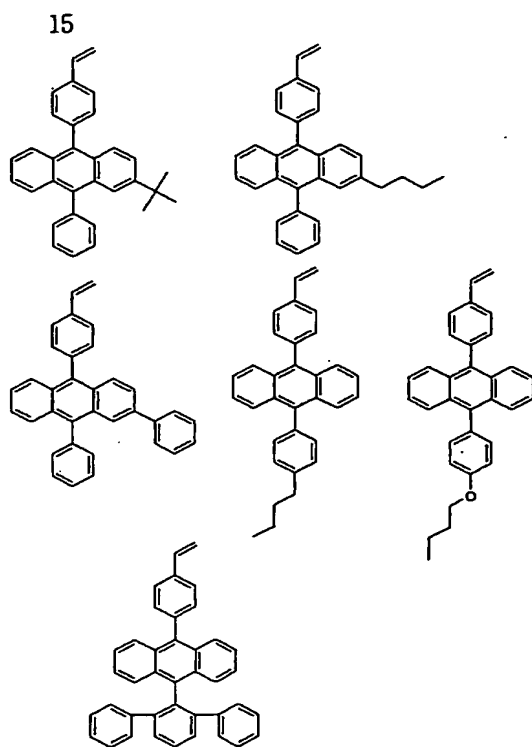
【0060】

【化14】

【0061】

【化15】

(9)



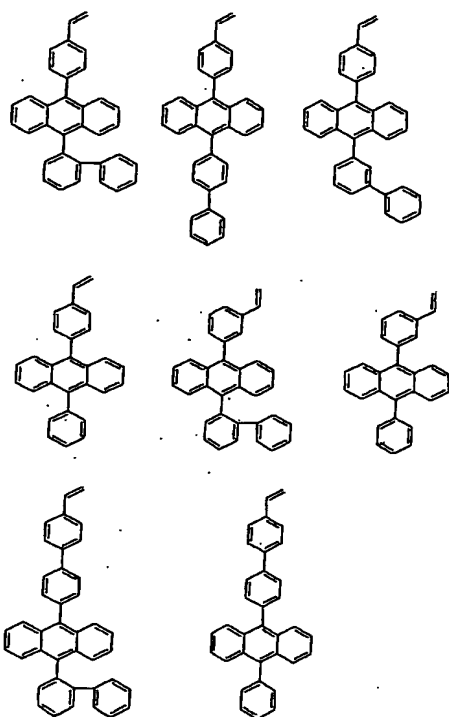
【0062】

【化16】

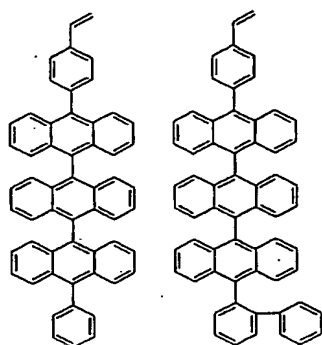
(10)

18

17

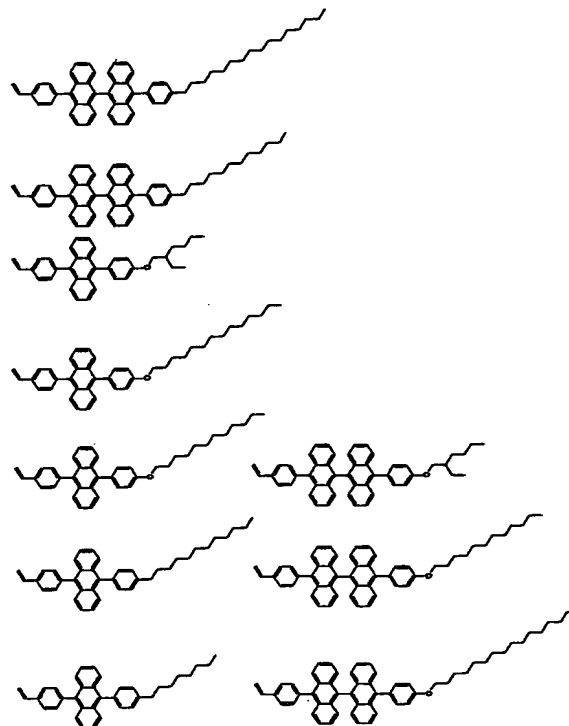


【0063】  
【化17】



【0064】  
【化18】

19

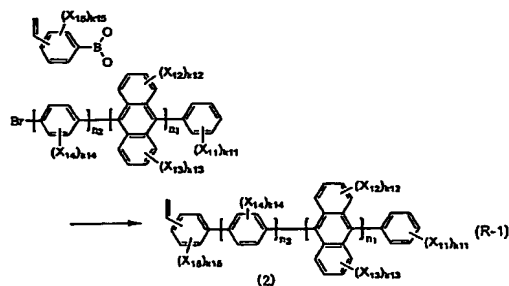


【0065】このようなビニルモノマーは、所定のビニルフェニル系ボロン酸と所定の9-フェニルアントラセン系臭化物、あるいは、所定のビニルフェニル系臭化物と所定の9-フェニルアントラセン系ボロン酸とを用い、鈴木カップリング反応により合成することができる。

【0066】この合成スキームを式(2)で表されるビニルモノマーを得る場合について示すと、次の式(R-1)、(R-2)のようになる。

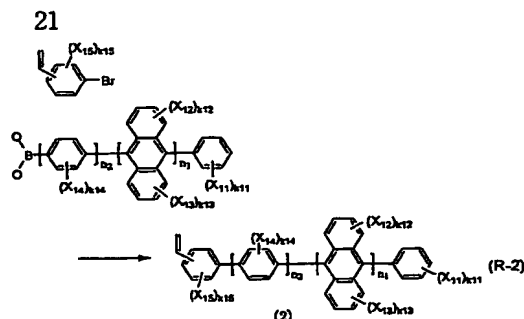
【0067】

【化19】



【0068】

50 【化20】



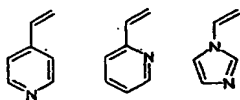
【0069】式(R-1)、(R-2)において、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $X_{11} \sim X_{15}$ 、 $k_{11} \sim k_{15}$ は、式(2)中のものと同義である。

【0070】本発明のビニルポリマーは、上記のビニルモノマーから得られたものであり、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。コポリマーは、上記のビニルモノマーのなかで異なるもの同士を重合して得られたものであっても、上記とは異なるビニルモノマーを重合して得られたものであってもよい。なお、前記の溶解性向上等の目的からは、総炭素数3~20のアルキル基を導入したビニルモノマーの割合をモノマー全体に対し、20%(モル)以上とすることが好ましい。

【0071】上記とは異なるビニルモノマーとしては、目的等に応じて選択すればよいが、例えば電子輸送性を上げるときは、次のような4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、1-ビニルイミダゾールなどを用いることができる。

【0072】

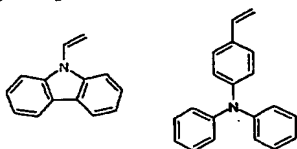
【化21】



【0073】また、ホール輸送性を上げるときは、次のようなN-ビニルカルバゾール、(4-ビニルフェニル)-ジフェニルアミンなどを用いることができる。

【0074】

【化22】



【0075】このようなホール輸送性や電子輸送性をもつモノマーの割合に特に限定はないが、通常、モノマー全体の1~30%(モル)程度で、好ましくは1~20

%(モル)程度である。このような割合とするのは、高い蛍光量子収率など、本発明のビニルモノマーのもつ優れた特性をいかすことができ、かつ本発明のビニルモノマー自体がバイポーラー特性を持っているため、30%(モル)以下の量で、電荷の注入バランスを最適な状態にできるためである。

【0076】本発明のビニルポリマーの分子量は、重量平均分子量が1万~10万程度である。

【0077】本発明のビニルポリマーは、本発明のビニルモノマーと、必要に応じて他種のビニルモノマーとを用い、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等の公知の重合法により容易に合成することができる。

【0078】本発明のビニルポリマーは、塗布により有機層を形成するタイプの素子に用いることができ、いわゆる分子分散型の素子の発光層のホスト材料として好適に用いることができる。特に、青色発光する発光層に用いることが好ましい。この場合、併せて用いる青色発光用のドーパントとしては、テトラフェニルプタジエンおよびその誘導体、スチリルアミン誘導体、フルオランテン誘導体等があり、テトラフェニルプタジエン等が好ましく用いられる。ドーパントの割合は、ビニルポリマー中の本発明のモノマーユニットに対して1~15%(質量百分率)程度であることが好ましい。

【0079】このほか、本発明のビニルポリマーは、電子輸送層においても有効に用いることができる。

【0080】以下、本発明のビニルポリマーを青色発光層に用いる場合を中心に述べる。

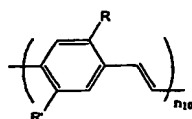
【0081】本発明において、前記のビニルポリマーや青色発光用ドーパント以外の有機層を形成するための有機材料としては、一般に有機EL素子に用いられているような発光材料、電荷輸送材料(電子輸送性材料とホール輸送性材料の総称である。)などを用いることができる。また、これら電子注入および/または輸送層、ホール注入および/または輸送層に代えて、無機材料による高抵抗の電子注入および/または輸送層や、ホール注入および/または輸送層を有していてもよい。

【0082】高分子化合物として、具体的には、主に、

発光材料、ホール輸送性材料として用いられるものであるが、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンサルフォネート (PEDOT/PSS)、ポリビニルカルbazol (PVK)、ポリアニリン/ポリスチレンサルフォネート (Pani/PSS)、下記式 (P-1) のポリパラフェニレンビニレン誘導体 (PPV誘導体)、および下記式 (P-2) のポリアリールフルオレン誘導体のいずれか、またはこれらの混合物を挙げることができる。これらの重合体 (ポリマー) の分子量は、重量平均分子量 Mw で 5000 以上、通常 5000 ~ 300 万程度である。

【0083】

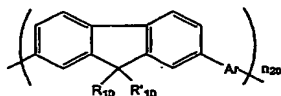
【化23】



【0084】 (Rは2-エチルヘキシルオキシ基であり、R' はメトキシ基であり、n<sub>10</sub>は重合度を表し、Mwは50,000である。)

【0085】

【化24】



【0086】 (R<sub>10</sub>およびR'<sub>10</sub>は各々アルキル基であり、Arは置換基を有していてもよい芳香環基または複素環基であり、n<sub>20</sub>は重合度を表し、Mwは5,000 ~ 300 万である。)

【0087】本発明に使用することのできる電荷輸送性材料としては、種々の電子輸送性材料、ホール輸送性材料を用いることができ、特に限定されるものではない。

【0088】ホール輸送性材料としては、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等を挙げることができる。

【0089】電子輸送性材料としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンおよびその誘導体、ベンゾキノロンおよびその誘導体、ナフトキノロンおよびその誘導体、アントラキノロンおよびその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンおよびその誘導体、フルオレンおよびその誘導体、ジフェニルジシアノエチレンおよびその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体、フェナントロリンおよびその誘導体、およびこれらの化合物を配位子とした金属錯体等を挙げることができる。

【0090】具体的には、特開昭63-70257号公

報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているものなどを挙げることができる。

【0091】なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30~200℃、好ましくは60~100℃の温度で加熱乾燥することが望ましい。

10 【0092】有機の発光層、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5~500nm程度、特に10~300nmとすることが好ましい。ホールの注入層と輸送層とを設ける場合は、注入層は0.1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で50nm程度、輸送層で500nm程度である。

【0093】本発明の塗布による有機層形成に用いられる溶媒としては、有機材料が溶解し、塗布に際して障害が生じないものであれば特に限定されるものではない。20 具体的には、アルコール系、炭化水素系、ケトン系、エーテル系等一般に用いられているものを使用することができる。なかでも、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが好ましい。高分子材料は、その構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1% (質量百分率) 以上溶解させることができる。

【0094】陰極 (電子注入電極) は、無機電子注入層30 としてLiFやCsI等の電子注入層とを組み合わせる場合は、低仕事関数で電子注入性を有している必要がないため、その材料として、特に限定される必要はなく、通常、金属を用いることができる。なかでも、導電率や扱い易さの点で、Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、PdおよびNi、特にAl、Agから選択される1種または2種以上の金属元素が好ましい。これら陰極の厚さは、電子を高抵抗の無機電子注入輸送層に与えることのできる一定以上の厚さとすれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、40 通常、厚さは50~500nm程度とすればよい。

【0095】また、陰極 (電子注入電極) として必要に応じて下記のものを用いてもよい。例えば、K、Cs、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、例えばAg-Mg合金 (Ag量0.1~50% (原子比))、Al-Li合金 (Li量0.01~14% (原子比))、In-Mg合金 (Mg:50~80% (原子比))、Al-Ca合金 (Ca量0.01~20% (原50 比))、

子比) 等が挙げられる。陰極(電子注入電極)の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとするればよく、0.1nm以上、好ましくは0.5nm以上、特に1nm以上とするればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常、厚さは1~500nm程度とするればよい。陰極(電子注入電極)の上には、さらに補助電極(保護電極)を設けてもよい。

【0096】補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとするればよく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100~500nmの範囲が好ましい。補助電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、補助電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、補助電極層が厚すぎると、補助電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまふ等といった弊害が生じてくる。補助電極は、組み合わせる電子注入電極の材料により最適な材料を選択して用いられればよい。例えば、電子注入効率を確保することを重視するのであればAl等の低抵抗の金属を用いられればよく、封止性を重視する場合には、TiN等の金属化合物を用いてもよい。

【0097】陰極(電子注入電極)と補助電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50~500nm程度とするればよい。なお、陰極(電子注入電極)および補助電極の組合せは、電子注入層および陰極の組合せと同義に用いられることもある。

【0098】陽極(ホール注入電極)の材料は、無機ホール注入輸送層、または有機のホール注入輸送層へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV~5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)および酸化亜鉛(ZnO)のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1~20%(質量百分率)、さらには5~12%(質量百分率)が好ましい。また、IZOでのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するZnOの混合比は、通常、12~32%(質量百分率)程度である。

【0099】陽極(ホール注入電極)は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)を含有していてもよい。酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)の含有量は、ITOに対するSiO<sub>2</sub>のモル比で0.5~10%程度が好ましい。SiO<sub>2</sub>を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

【0100】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400~700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上で

あることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。その場合の電極の厚さは、50~500nm、特に50~300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。このような電極は陽極であることが多い。

【0101】さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N<sub>2</sub>等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0102】本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板(例えばガラス、石英など)、結晶基板(例えば、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなど)が挙げられ、また、これらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また、金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0103】さらに、本発明の素子を、平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレイにすることができる。

【0104】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0105】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~30V程度とされる。

【0106】本発明の有機EL素子は、例えば、基板/陽極/有機層(発光層を含む)/陰極とが順次積層された構成としてもよいし、この逆の積層構成としてもよい。積層構成は、例えば、ディスプレイの仕様や作製プロセス等により、適宜最適なものに決定すればよい。

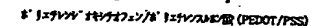
【0107】本発明の有機EL素子は、ディスプレイとしての応用の他、例えばメモリ読み出し/書き込み等に利用される光ピックアップ、光通信の伝送路における中継装置、フォトカプラ等、種々の光応用デバイスに用いることができる。

【0108】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明

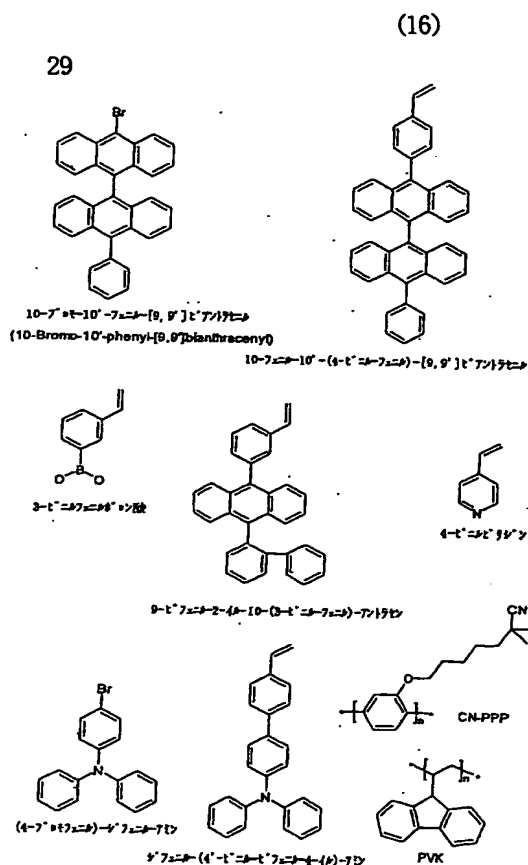
す)。

【化25】



【化26】





【0112】 [実施例1] 9-ビフェニル-2-イル-10-ブromo-アントラセン 8.2 g (20 mmol) と 4-ビニルフェニルボロン酸 3.3 g (22 mmol)、テトラキストリフェニルフォスフィノパラジウム (Pd (pphs)) 0.6 g を窒素下でトルエン 40 ml とエタノール 10 ml の混合溶媒に溶解した。次に 2 mol/l の炭酸ナトリウム水溶液 20 ml を加え 90℃ にて 24 時間反応させた。エーテルで抽出後、カラムクロマトグラフィーにより精製し白色の固体 9-ビフェニル-2-イル-10-(4-ビニルフェニル)-アントラセン 4.5 g を得た。収率は 52% であった。

【0113】 次いで、2 g の 9-ビフェニル-2-イル-10-(4-ビニルフェニル) アントラセンとラジカル重合開始剤として 20 mg のベンゾイルパーオキシド (BPO) を 15 ml のテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、窒素下、70℃ で 48 時間重合反応を行っ

た。反応終了後、好溶媒に THF、貧溶媒にメタノールを用いて再沈殿を 3 回行い、次に貧溶媒を酢酸エチルにかえて同様に再沈殿を 3 回行い、1.08 g のポリマーを得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 16,000 であった。

【0114】 次いで、このポリマーの 2.0% (質量百分率) トルエン溶液を調製し、さらにポリマー中のモノマーユニットに対して 2% (質量百分率) の割合でテトラフェニルプタジエンをドーパントとして添加し、発光層塗布溶液とした。有機 EL 素子作成は以下のような手順で行った。

【0115】 ITO 基板上に、スピンコート法によりポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT/PSS) を 500 Å (50 nm) 厚に成膜した。80℃ にて 1 時間真空乾燥した後、上記の発光層塗布溶液を用いて塗布し、発光層を 1000 Å (10

0nm) 厚に形成した。同様に80℃にて1時間真空乾燥した後、LiFを6Å (0.6nm) 厚、Alを2500Å (250nm) 厚に真空蒸着して陰極とし、封止をして有機EL素子を作成した。このデバイスからはテトラフェニルプタジエンからの青色発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流駆動時に3.6cd/Aの電流効率が得られた。10mA/cm<sup>2</sup>にて輝度半減寿命試験を行ったところ650時間の寿命が得られた。

【0116】【実施例2】9-ビフェニル-2-イル-10-プロモアントラセンのかわりに9-(4-プロモフェニル)-10-フェニル-アントラセンを用いた以外は、実施例1と同様に実験を行い、9-フェニル-10-(4'-ビニル-ビフェニル-4-イル)-アントラセン(収率は62%)を得た。これより得られたポリマーの収率は76%、得られたポリマーの重量平均分子量は12,000であった。

【0117】実施例1と同様に有機EL素子を作成したところ、テトラフェニルプタジエンからの青色発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流駆動時に3.0cd/Aの電流効率が得られた。10mA/cm<sup>2</sup>での輝度半減寿命は400時間であった。

【0118】【実施例3】9-ビフェニル-2-イル-10-プロモアントラセンのかわりに10'-プロモ-10-フェニル-[9,9']ピアントラセニルを用いた以外は、実施例1と同様に実験を行い10-フェニル-10'-(4-ビニル-フェニル[9,9']ピアントラセニル(収率は58%))を得た。これより得られたポリマーの収率は60%、得られたポリマーの重量平均分子量は11,000であった。

【0119】実施例1と同様に有機EL素子を作成したところ、テトラフェニルプタジエンからの青色発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流駆動時に3.2cd/Aの電流効率が得られた。10mA/cm<sup>2</sup>での輝度半減寿命は600時間であった。

【0120】【実施例4】9-ビフェニル-2-イル-10-プロモアントラセンと3-ビニルフェニルボロン酸を用いて実施例1と同様に実験を行い、9-ビフェニル-2-イル-10-(3-ビニル-フェニル)-アントラセン(収率は63%)を得た。これより得られたポリマーの収率は78%、得られたポリマーの重量平均分子量は21,000であった。実施例1と同様に有機EL素子を作成したところ、テトラフェニルプタジエンからの青色発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流駆動時に4.0cd/Aの電流効率が得られた。10mA/cm<sup>2</sup>での輝度半減寿命は580時間であった。

【0121】【実施例5】実施例1中の9-ビフェニル-2-イル-10-(4-ビニルフェニル)-アントラセンと4-ビニルピリジンを85:15(モル比)の割合で混合し、実施例1と同様にラジカル重合反応を行い、共重合体を得た(重量平均分子量15,000)。

収率は66%であった。

【0122】実施例1と同様に有機EL素子を作成したところ、テトラフェニルプタジエンからの青色発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流駆動時に3.5cd/Aの電流効率が得られた。10mA/cm<sup>2</sup>での輝度半減寿命は800時間であった。

【0123】【実施例6】9-ビフェニル-2-イル-10-プロモアントラセンのかわりに9-プロモ-10-(4-オクチルフェニル)-フェニル-アントラセンを用いた以外は、実施例1と同様に実験を行い9-(4-オクチルフェニル)-10-(4-ビニルフェニル)-アントラセン(収率は72%)を得た。これより得られたポリマーの収率は76%、得られたポリマーの重量平均分子量は18,000であった。

【0124】実施例1と同様に有機EL素子を作成したところ、テトラフェニルプタジエンからの青色発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流駆動時に2.3cd/Aの電流効率が得られた。10mA/cm<sup>2</sup>での輝度半減寿命は500時間であった。

【0125】なお、有機EL素子の発光層塗布にあたり、上記ポリマーは溶解しやすく、塗布作業が容易であり、また、乾燥もしやすかった。

【0126】【比較例1】ポリマーにポリビニルカルバゾール(PVK:重量平均分子量10,000~1,000,000)を用いた他は実施例1と同様に有機EL素子を作成したところ、この素子からはテトラフェニルプタジエン由来の青色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流駆動時の電流効率は1.6cd/Aと低い値であった。10mA/cm<sup>2</sup>での輝度半減寿命は4時間であった。

【0127】【比較例2】9-ビフェニル-2-イル-10-プロモアントラセンのかわりに(4-プロモフェニル)-ジフェニル-アミンを用いた以外は、実施例1と同様に実験を行いジフェニル(4'-ビニル-ビフェニル-4-イル)-アミン(収率は66%)を得た。これより得られたポリマーの収率は70%であった(重量平均分子量10,000)。実施例1と同様に有機EL素子を作成したところ、この素子からはテトラフェニルプタジエン由来の青色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流駆動時の電流効率は2.1cd/Aであった。10mA/cm<sup>2</sup>での輝度半減寿命はわずか15分であった。

【0128】【比較例3】青色の蛍光を発するπ共役高分子であるCN-PPP(重量平均分子量10,000)を用いて有機EL素子を作成した。実施例1と同様に500Å(50nm)厚のPEDOT/PSSを成膜、乾燥した後、1.5%(質量百分率)のCN-PPPキシレン溶液を用いて1,000Å(100nm)厚の発光層を積層した。同様に80℃にて1時間真空乾燥した後、Caを60Å(6nm)厚、Alを2,500Å(250nm)厚に真空蒸着して陰極とし、封止をして有機EL素子を作成した。このデバイスからは10mA/cm<sup>2</sup>の定

電流駆動では発光が確認できなかった。

【0129】【比較例4】CN-PPPの固形分に対して2%（質量百分率）の割合でテトラフェニルプタジエンをドーパントとして添加した溶液を発光層の塗布に用いた他は比較例3と同様な方法で素子を作成した。このデバイスからは青色の発光が得られたが、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流駆動時の電流効率は0.1cd/A未満であった。

【0130】【比較例5】9-ビフェニル-2-イル-10-プロモ-アントラセンのかわりに9-プロモ-アントラセンを用いた以外は、実施例1と同様に実験を行い9-(4-ビニル-フェニル)-アントラセン（収率は61%）を得た。これより得られたポリマーの収率は58%であった（重量平均分子量11,000）。実施例1と同様に有機EL素子を作成したところ、この素子からはテトラフェニルプタジエン由来の青色の発光が確

認できたが、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流駆動時の電流効率はわずかに0.8cd/Aであった。10mA/cm<sup>2</sup>にて輝度半減寿命を測定したところ30秒以下で消灯した。

【0131】

【発明の効果】本発明によれば、固体量子効率が高く安定な構造である9,10-置換アントラセン構造を有するビニルポリマーを用いることにより、高効率で長寿命の有機EL素子を得ることができる。また、このようなビニルポリマーの合成原料となるビニルモノマーは、鈴木カップリング反応により、ビニル基に影響を与えることなく合成できるので好都合である。また、総炭素数3~20のアルキル基を置換基に導入したビニルポリマーでは、溶解性が向上し、塗布時のハンドリング性が良好になり、乾燥が容易になる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 AB18 DB03

20

FA01

4H006 AA02 AA03 AB46 AC24

4J100 AB07P BA02P BC43P BC48P

CA01 FA03 FA19 JA32